

Thèse

Présentée par Anastasia Delattre
pour obtenir le grade de
Docteur de l'université de Grenoble
Spécialité Nanophysique

Synthèses chimiques, transformation de phase et études des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt, FePd

Thèse dirigée par Mr Samson et Mr Reiss.

Soutenance le 24 septembre 2010 devant le jury composé de :

O. Isnard	UJF CNRS Grenoble	President du jury
V. Pierron-Bohnes	CNRS Strasbourg	Rapporteur
K. Soulantika	CNRS Toulouse	Rapporteur
J. Daou	ENSC Mulhouse	Examineur
Y. Samson	CEA Grenoble	Examineur
P. Reiss	CEA Grenoble	Examineur

Thèse préparée au sein de l'institut nanosciences et cryogénie
Laboratoire Structure et propriétés d'architectures moléculaires
CEA Grenoble – CNRS - UJF

Synthèses chimiques, transformation de phase et étude des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt et FePd

Ce travail porte sur la compréhension de la synthèse par voie chimique de nanoparticules (NPs) de FePt et FePd, et sur la recherche de voies pour obtenir la phase cristalline $L1_0$, en évitant les phénomènes de coalescence associés au recuit thermique.

En remplaçant l'oleylamine par l'hexadécanenitrile, les NPs de FePt de 3-4 nm ont une composition interne plus homogène. Par une étude systématique (plan d'expérience reposant sur les tables de Taguchi), nous avons développé la synthèse de NPs de FePd, en mettant en évidence l'impact de chaque ligand et du réducteur.

Afin d'induire la transition de phase sans coalescence des NPs, nous avons exploré deux méthodes. Dans la première, nous proposons de générer les lacunes par l'irradiation par d'ions légers, leur diffusion étant permise par un recuit à température modérée (300°C). Nous observons, sans coalescence, un accroissement important de l'anisotropie magnétique des NPs, avec une température de blocage multipliée par 4. Cependant, l'ordre chimique élevé de la phase $L1_0$ n'est pas obtenu, ce que nous interprétons.

Notre seconde approche repose sur la dispersion des NPs dans une matrice granulaire de NaCl avant le recuit à 700°C. L'ordre chimique et l'anisotropie magnétocristalline obtenues sont élevées, la température de blocage est supérieure à 400°C. Nous avons mis au point une méthode pour transférer ces NPs dans des solutions stables, aqueuses ou organiques. Ces NPs de très forte anisotropie sont maintenant disponibles pour des manipulations et l'auto-organisation. Elles ouvrent de nombreuses perspectives d'études fondamentales et d'applications (stockage de l'information, biologie...).

Chemical synthesis, phase transformation and magnetic properties of FePt FePd nanoparticles

This work aims at understanding the chemical synthesis of FePt and FePd nanoparticles (NPs), and at exploring how to implement the phase transformation from the chemically disordered to the $L1_0$ phase, without coalescence.

Using hexadecanenitril instead of oleylamine, we obtain NPs with a more homogenous internal composition, instead of core-shell NPs. Through a systematic study (designed experiment relying on Taguchi tables), we developed the FePd synthesis, while evidencing the role of each ligand and of the reductor.

To induce the crystalline phase transformation while avoiding coalescence, we explored two ways. In the first one, atomic vacancies are introduced in the NPs through light ion irradiation, atomic mobility being ensured by annealing at moderate temperature (300°C). As a result, the blocking temperature is multiplied by 4, due to anisotropy enhancement. However, strong chemical ordering in the $L1_0$ phase cannot be achieved.

The second approach relies on the dispersion of the NPs in a salt (NaCl) matrix, prior to annealing at 700°C: high chemical ordering is achieved, and the blocking temperature is beyond 400°C. We then developed a single-step process to remove the salt by dissolution in water and to re-disperse NPs in stable aqueous or organics solutions. These high magnetic anisotropy NPs are then readily available for further chemical or manipulation steps, with applied perspectives in areas such as data storage, or biology.

Introduction

Les lignes de champ d'un barreau aimanté vont du pôle Nord au pôle Sud ; les « magnets » pour les façades de réfrigérateur ne collent que d'un côté ; les disques durs magnétiques stockent l'information ; le champ magnétique terrestre s'inverse tous les cent mille ans ; les trains à Tokyo sont en lévitation magnétique...

Si le magnétisme est une notion aussi difficile à appréhender qu'à expliquer, il est omniprésent, incontournable et observable à toutes les échelles. Alors qu'en est-il de l'échelle nanométrique ? Ces dernières années, l'étude des matériaux à cette échelle a connu un essor important, avec l'ambition de miniaturiser des systèmes existants. Au-delà du dimensionnement, les propriétés associées aux nano-matériaux sont profondément modifiées par la réduction de taille ; dans certains cas, certaines propriétés sont simplement exaltées, dans d'autres, de nouveaux phénomènes sont observés.

Les études fondamentales et appliquées des matériaux magnétiques se situent dans cette double problématique.

D'une part, l'utilisation de nano-aimants est primordiale dans la miniaturisation, notamment dans les disques durs, et peut-être demain dans les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM). Les dimensions de l'entité élémentaire support de l'information doivent encore diminuer pour offrir des capacités de stockage toujours plus élevées. Dans le domaine de la biologie, l'injection de vecteurs ou d'agents de contraste aux dimensions plus réduites permet d'atteindre et de sonder les zones les plus confinées du vivant.

D'autre part, un phénomène nouveau lié directement à la réduction de taille apparaît dans les « nano-aimants » : le superparamagnétisme. Cette fluctuation de la direction d'aimantation sous le seul effet de l'agitation thermique pose problème et fascine depuis de nombreuses années. Comment stabiliser l'information ? Est-ce la limite des progrès de la densité d'enregistrement des media magnétiques ? Maîtriser ce phénomène amènera-t-il de nouvelles perspectives ? Des technologies de rupture pour le stockage de masse ?

Dans cette thèse, nous essayons de repousser les limites du superparamagnétisme des nanoparticules (NP) à moins de 5 nm. Pour y arriver, on fait appel à des matériaux présentant une très forte anisotropie pour stabiliser l'aimantation. Encore faut-il être capable de synthétiser ces nano-objets et d'en maîtriser les propriétés structurales et magnétiques (chapitre 1 et 4).

La synthèse par voie chimique (partie 1) permet d'obtenir des nanoparticules de divers matériaux, de forme et de taille maîtrisées, par un processus de nucléation/croissance maintenant bien compris. Cependant, le FePt (chapitre 2) et le FePd (chapitre 3) sont des alliages dont la composition va fortement influencer les propriétés. Aussi, outre l'obtention de nanoparticules de taille et de forme bien définies, la maîtrise de la composition de l'alliage et la répartition du fer au sein de la NP, sont indispensables.

Une fois ce travail effectué, les NPs ne sont pourtant pas encore prêtes. En effet, ces alliages présentent aussi, pour une même composition, plusieurs phases cristallines associées à des anisotropies magnétocristallines différentes. La phase cristalline obtenue en fin de synthèse chimique est chimiquement désordonnée, c'est-à-dire que les atomes de fer et de platine sont aléatoirement répartis sur le réseau cristallin. Elle conduit à un alliage sans anisotropie magnétocristalline marquée : les nanoparticules sont donc superparamagnétiques à température ambiante. C'est pourquoi, dans une seconde étape, nous devons contrôler le changement de phase vers une phase $L1_0$, chimiquement ordonnée, où l'alternance de plans atomiques purs de fer et de platine est à l'origine d'une très forte anisotropie magnétocristalline.

Généralement, un recuit à haute température est utilisé pour obtenir la transition vers la phase $L1_0$. Cependant, cette méthode provoque la coalescence des nano-objets, ruinant en cela le travail de synthèse précédant. Nous avons étudié dans cette thèse deux méthodes différentes pour répondre à cette problématique : l'irradiation des NPs par des ions He^+ (chapitre 5) et le recuit dans une matrice séparatrice de NaCl (chapitre 6). Quoiqu'ayant le même but, ces deux méthodes diffèrent par leur principe :

- dans le cas de l'irradiation : est-il possible, en introduisant « artificiellement » des lacunes au sein de l'alliage, d'induire la mise en ordre chimique à plus basse température ? Les phénomènes de coalescence entre particules seront-ils évités ?
- dans le cas du recuit dans le sel : est-ce que l'on peut à la fois effectuer la mise en ordre chimique par recuit haute température et d'éviter la coalescence des NPs en imposant une séparation physique ?

Les NPs de FePt $L1_0$ recuites dans le sel ont montré la cristallinité et les propriétés magnétiques attendues. Cependant, poursuivre les études fondamentales ou envisager des applications pour ces NPs reste illusoire si elles ne peuvent être isolées du NaCl et récupérées en solution. La mise au point d'un tel protocole nous permet maintenant de manipuler en solution et de déposer sur différents substrats (chapitre 7) ces NPs aux propriétés aujourd'hui uniques.

Sommaire Général

Introduction	3
Sommaire Général	5
Abréviations	6
Remerciements	7
 Partie 1 - Synthèses	 9
Chapitre 1 : Nanoparticules de FePt, FePd : propriétés et synthèses	11
 Chapitre 2 : Synthèses et caractérisations des nanoparticules de FePt	 39
Chapitre 3 : Synthèse de nanoparticules de FePd : Etude et optimisation via un plan d'expérience	61
 Partie 2 – Changement de phase	 83
Chapitre 4 : Nanoparticules de FePt, FePd : Applications et transformation vers la phase $L1_0$	85
Chapitre 5 : Changement de phase au sein des NPs de FePt par irradiation d'ions He^+	111
Chapitre 6 : Changement de phase au sein des NPs de FePt par recuit à haute température dans une matrice de NaCl	133
Chapitre 7 : Dépôts contrôlés de NPs de FePt $L1_0$ sur des substrats nanostructurés	161
 Conclusion	 181
 Perspectives	 182
 Annexes	 184
Annexe 1 : Molécules	
Annexe 2 : Protocoles de synthèses	
Annexe 3 : Diffraction des rayons X	
Annexe 4 : Plan d'expérience	

Abréviations

PE	Plan d'expérience
NP(s)	Nanoparticule(s)
a	Paramètre de maille
<D>	Diamètre moyen
%Fe(FePd)	Pourcentage en fer dans le FePd
$\Delta\%Fe(Fe_2O_3)$	Pourcentage en fer d'une synthèse correspondant à l'oxyde de fer
$D_{scherrer}$	Diamètre de Scherrer (taille des cristallites)
$I_{Fe_2O_3}/I_{FePd}$	Rapport des intensités du pic 311 du Fe_2O_3 et du pic 111 du FePd
S	Paramètre d'ordre
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energie dispersive de rayon X
MET	Microscopie électronique à transmission
MEB	Microscopie électronique à balayage
SQUID	Superconducting quantum interference device
ZFC-FC	Zero-field-cooled field-cooled
M_s	Aimantation à saturation
M_r	Aimantation rémanente
K_u	Constante d'anisotropie
T_B	Température de blocage
T_0	Température d'équilibre thermique
T_c	Température de Curie
V	Volume
IRM	Imagerie par résonance magnétique
Oe	Ørsted
T	Tesla
A_1	Dénomination de la phase chimiquement désordonnée des alliages FePt, FePd
$L1_0$	Dénomination de la phase chimiquement ordonnée des alliages FePt, FePd

Remerciements

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers l'ensemble des membres de mon jury de thèse, en particulier les deux rapporteurs Madame Soulantika et Madame Pierron-Bohnes, et Monsieur Isnard, président du jury. Je les remercie d'avoir accepté d'évaluer mon travail, d'avoir partager leurs impressions et leurs connaissances scientifiques.

Je remercie mes directeurs de thèse Yves Samson et Peter Reiss de la confiance qu'ils m'ont accordée dans la conduite de ce projet scientifique ; d'avoir toujours su trouvé du temps pour répondre à mes questions et à mes inquiétudes malgré leurs récentes prises de responsabilité. Leur grande expérience dans leur domaine et leur rigueur scientifique m'ont permis d'évoluer et de beaucoup apprendre. Je tiens à remercier toutes la « petite » équipe du FePt pour leur amitié et leurs discussions ; et en particulier Virginie Monnier qui m'a formée en trois mois, avec patience et efficacité, aux secrets de cette discipline.

Enfin, c'est avec plaisir que je remercie l'ensemble des personnes des deux laboratoires pour leur accueil au quotidien, et les bons moments qu'on a passé, ensemble, en conférences. Je ne pourrais faire qu'une liste incomplète de toutes les personnes qui m'ont aidée ou simplement écoutée, aussi je suis certaine que vous vous reconnaitrez et que vous entendrez ce « merci ».

J'ai eu la chance d'être formée et de pouvoir faire appel à de « super » spécialistes pour mener à bien les expériences. Leur savoir faire et leur réactivité ont été indispensables et je les remercie chaleureusement pour leur aide: Jean-François Jacquot pour les mesures SQUID, Stéphanie Poujet pour les mesures DRX, Gérard Lapertot pour les recuits à haute température.

Comment remercier Sandrine Dourdain et Tatiana Pinedo, qui m'ont ouvert la voie au dépôt de NPs « réellement » contrôlé ? Ces deux collaborations ont été très enrichissantes et complémentaires. Merci de votre dynamisme, de votre expérience et tous ces moments partagés.

Ma gratitude se porte vers tous les étudiants de l'IUT de chimie dont j'ai été l'enseignante et je leur souhaite bonne continuation. Je voudrais remercier et féliciter Achraf III, que j'ai encadré pendant son stage, pour son travail et son sérieux. Les échanges et la confiance réciproque ont été de vrai atout. Le chapitre 3 de cette thèse lui est bien évidemment dédié.

Je souhaite chaleureusement remercier les « thésards » et « post-doc », dont certains sont devenus des amis, pour leur soutien au quotidien tant personnel que scientifique. Tous ces bons souvenirs me reviennent en mémoire : les discussions, les randonnées en montagne, partage des talents culinaires de chacun... Je voudrais tout particulièrement donner mon amitié à Emanuela Rossitto qui m'a beaucoup aidée et conseillée pendant ces trois années, et pour le temps qu'elle a accordé à la première relecture de mon manuscrit, certainement la plus dure.

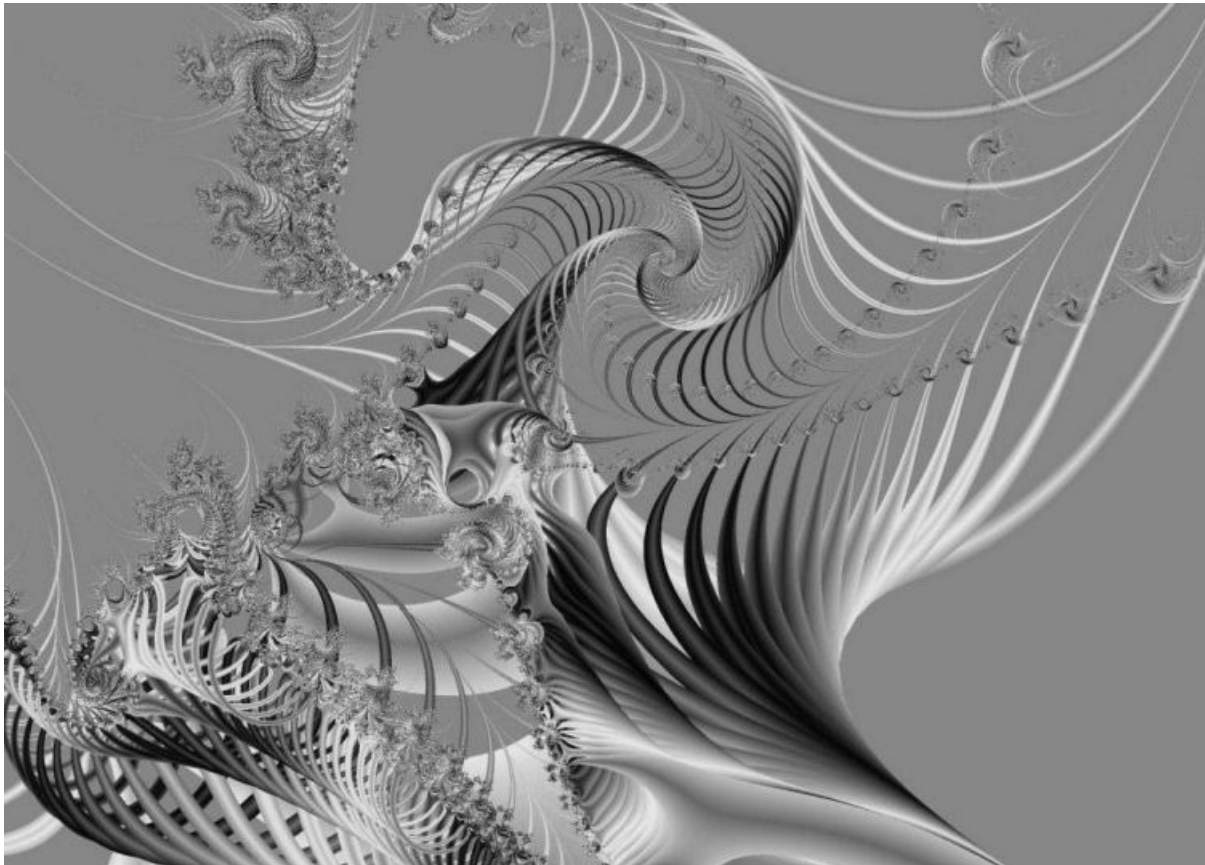
Je remercie mes amis « parisiens », Véronique et Guillaume, qui m'ont régulièrement accueillie à la sortie du TGV et accompagnée au Louvres. De par leur joie de vivre et leur enthousiasme communicatif, ils m'ont permis de relativiser et d'échapper au « sérieux » qui gagne parfois les apprentis docteurs.

Bien évidemment je remercie ma famille pour m'avoir laissé aller au bout de ces longues études, et tout particulièrement mon père qui m'a toujours guidée et encouragée.

Enfin, que Sébastien trouve ici une pensée toute particulière. Merci pour son soutien sans faille et pour tous les Paris-Grenoble effectués en TGV pour être à mes cotés le week-end (110AR en trois ans). Ces trois années ont été celles de nos thèses : une expérience scientifique et humaine.

Partie 1

Synthèses



Fractale en noir et blanc

Chapitre 1

Nanoparticules de FePt, FePd : propriétés et synthèses

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés structurales et magnétiques des alliages de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ et $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ pour comprendre ce qui fait leur intérêt, et en particulier la phase cristalline $L1_0$. Ensuite, nous détaillerons les principes généraux régissant le comportement d'une assemblée de nanoparticules (NPs) magnétiques, en insistant sur les spécificités liées à la taille nanométrique des objets. Enfin, le principe général de la synthèse par voie chimique de NPs magnétiques sera abordé en se référant à la littérature.

Dans le chapitre 4, nous aborderons l'état de l'art concernant les applications de NPs magnétiques et présenterons les motivations de la deuxième partie de cette thèse : la transition de phase au sein des NPs, sans coalescence.

I. Sommaire

I.	Sommaire	12
II.	Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages FePt et FePd	14
II.1.	Structure cristallographique et magnétisme des alliages $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ (M=Pt,Pd).....	14
II.1.a.	Phase chimiquement désordonnée (A1).....	15
II.1.b.	La phase $L1_0$	16
II.1.c.	Phase $L1_2$	17
II.2.	Propriétés magnétiques des alliages massifs.....	17
III.	Magnétisme et Physique du renversement de l'aimantation de nanoparticules.....	19
III.1.	Des nanoparticules comme des macrospins.....	19
III.2.	Le super-paramagnétisme.....	20
III.3.	Le paramagnétisme	21
III.4.	Retournement d'une assemblée de nanoparticules	22
III.4.a.	Modélisation de Langevin et Boltzman pour les NPs superparamagnétiques.....	22
III.4.b.	Modèle de Stoner-Wolfarth	23
III.5.	Conclusion sur les propriétés structurales et magnétiques des NPs de FePt, FePd	25
IV.	Synthèse par voie chimique : principe	26
IV.1.	Modèle de croissance de nanoparticules.....	26
IV.1.a.	Modèle de LaMer	26
IV.1.b.	Autres modèles.....	27
IV.2.	Nucléation - croissance de nanoparticules métalliques.....	27
V.	Synthèse par voie chimique de nanoparticules de FePt et de FePd	29
V.1.	Principe général de la synthèse de nanoparticules de FePt	29
V.1.a.	Dispositif et déroulement de la synthèse.....	29
V.1.b.	Les précurseurs métalliques et ligands	30
V.2.	État de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePt.....	30

V.2.a.	Type de synthèses pour les particules métalliques et alliages.....	30
V.2.b.	Synthèses basées sur la décomposition du $\text{Fe}(\text{CO})_5$	31
V.2.c.	Synthèses par réduction d'un sel de fer	31
V.2.d.	Contrôle de la composition chimique des particules	32
V.2.e.	Conclusion sur le FePt	32
V.3.	Etat de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePd	33
V.4.	Conclusion sur les synthèses	33
VI.	Conclusion générale	34
VII.	Bibliographie	35

II. Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages FePt et FePd

Pour comprendre l'intérêt de travailler avec de tels alliages, nous proposons dans cette partie de revenir sur les propriétés cristallographiques qui influencent directement les propriétés magnétiques.

II.1. Structure cristallographique et magnétisme des alliages $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$)

L'alliage $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ forme une solution solide par substitution pour une grande gamme de composition. Selon la température et la composition, il se présente sous plusieurs phases¹ (Figure 1-a et -b). On peut distinguer d'une part la phase dite chimiquement désordonnée ($\gamma\text{-FePt}$ ou phase A1, Figure 2-a) et d'autre part les phases chimiquement ordonnées $L1_0$ et $L1_2$ (Figure 2-b et -c)².

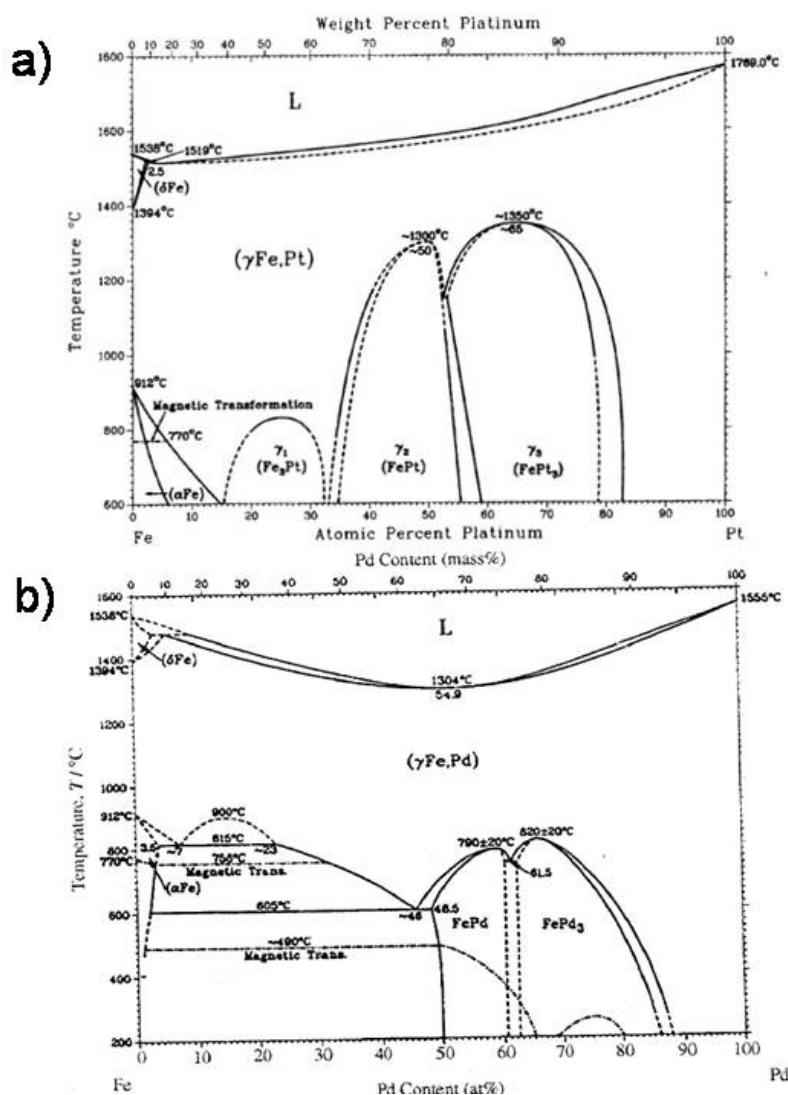


Figure 1: Diagramme de phase du (a) FePt et du (b) FePd¹.

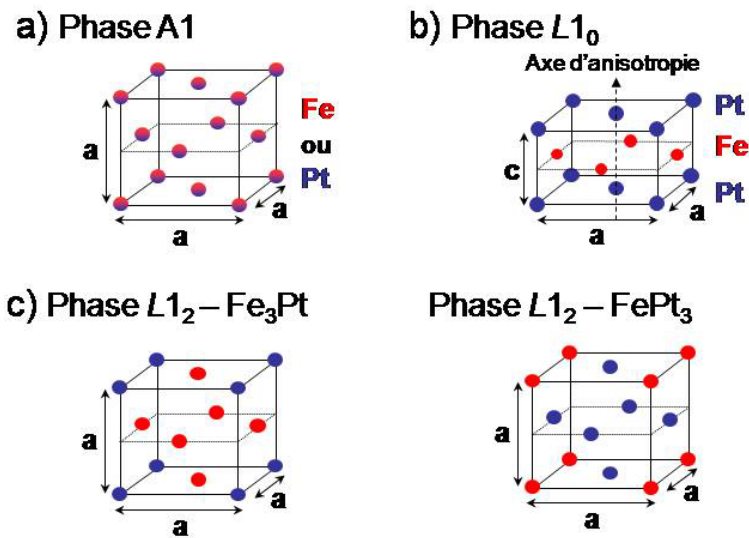


Figure 2: Représentation des phases (a) A1, (b) $L1_0$ ($c < a$) et (c) $L1_2$

II.1.a. Phase chimiquement désordonnée (A1)

La phase chimiquement désordonnée est thermodynamiquement stable à haute température et cela pour une très large gamme de composition. Le terme «chimiquement désordonnée » renvoi aux sites atomiques aléatoirement occupé par un atome de métal noble M (Pt ou Pd) ou de fer (Figure 2-a). La maille est cubique à faces centrées (cfc, groupe d'espace: $Fm\bar{3}m$), à l'image du système de cristallisation du Pt et du Pd pour une large gamme de composition. Cependant, les alliages principalement composés de fer ($x > 70\%$ pour Fe_xPt_{1-x} et $x > 40\%$ pour Fe_xPd_{1-x}) cristallisent dans le système du α -fer : cubique centré. Dans le cas du FePd, nous avons même coexistence ($30\% < x < 70\%$) de deux phases cristallines stables pour une même composition (Figure 3).

Dans la mesure où la solution solide est composée de deux atomes de taille très différente (le fer est sur la 4^{ème} période du tableau périodique des éléments alors que le palladium et le platine sont respectivement sur la 5^{ème} et 6^{ème} période), le paramètre de maille évolue significativement avec la composition de l'alliage. En première approximation, le paramètre de maille suit la loi de Vegard^{3,4} dont les variations ont été étudiées en détail par Bonakdarpour *et al.*⁵ pour des nanocristaux (10 à 20 nm) de FePt dans la phase chimiquement désordonnée (Figure 2-a). Ces données nous permettront d'estimer la composition du cœur cristallisé de nos NPs de FePt à partir des paramètres de maille mesurés en diffraction de rayons X. Bien que ces résultats aient été établis à partir de particules de FePt beaucoup plus grosses que celles étudiées dans ce travail (diamètres 3 à 6 fois plus élevés), nous avons choisi d'utiliser cette étude, faute de données se rapprochant plus de notre cas.

Une relation similaire existe pour FePd^{6,7} (Figure 3-b) mais la faible pente reliant le paramètre de maille au pourcentage en fer augmente l'incertitude quant à l'évaluation de la composition de l'alliage. Soulignons que ces résultats ont été établis à partir de l'étude de couches minces. Ne disposant pas d'autre source pour supporter l'analyse de nos données de diffraction X, nous resterons prudents quant à l'interprétation des résultats et privilégierons les analyses relatives.

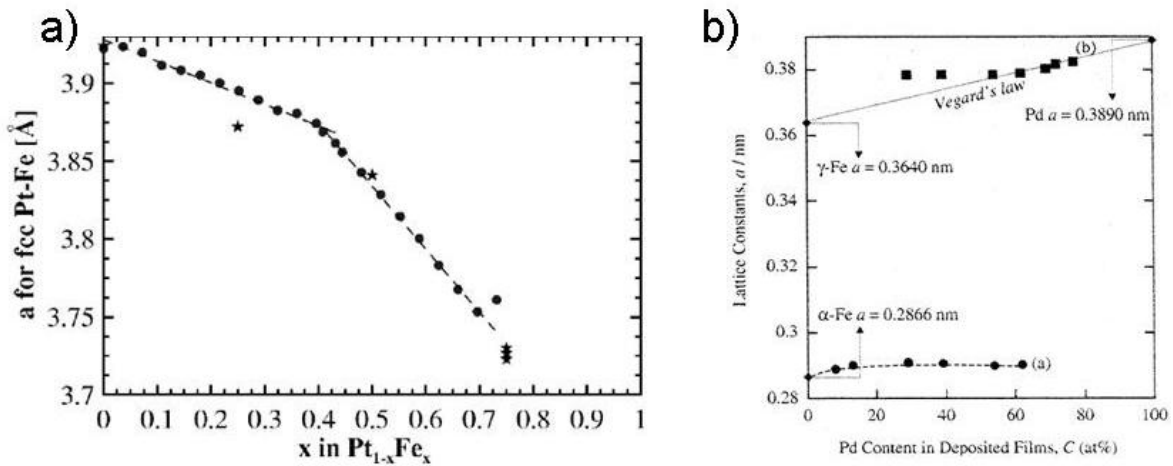


Figure 3: Dépendance du paramètre de maille des alliages (a) FePt⁵ et (b) FePd⁶ en phase A1, avec leur composition.

II.1.b. La phase L1₀

La phase chimiquement ordonnée L1₀ (groupe d'espace: P 4/m 2/m 2/m) est la phase thermodynamiquement stable à température ambiante pour une composition comprise entre 35% et 55% de Pt pour le FePt et entre 50% et 60% de Pd pour le FePd. Même si cela ne correspond pas à la maille élémentaire, elle est souvent représentée dans la même maille que la phase désordonnée. Pour la composition équiatomique 50/50, la position des atomes Fe et M n'est plus aléatoire mais forme un empilement de plans atomiques de fer pur et de M pur (Figure 2-b). Cette structure en « mille-feuilles » implique une diminution du paramètre de maille selon l'axe c conduisant à une structure quadratique ($a = b \neq c$). Cette distorsion de la maille cubique est plus importante pour le FePt, que pour le FePd, du fait de la plus grande différence de taille entre les atomes de fer et de platine (en comparaison du couple fer/palladium). C'est cette anisotropie cristalline qui donne aux alliages L1₀ leurs propriétés magnétiques exceptionnelles (§II.2 de ce chapitre).

Entre les états chimiquement totalement ordonné (phase L1₀) et désordonné (phase A1), il existe à température ambiante toute une gamme d'états métastables correspondant à des mises en ordre chimique partielles. Deux notions permettent de décrire le degré d'ordre chimique : l'ordre à courte distance, qui est relatif aux premiers voisins, et l'ordre à longue distance, quantifié par le paramètre d'ordre S . La maille cristallographique de la phase L1₀ parfaitement ordonnée ($S=1$) peut être décrite comme la superposition de deux sous-réseaux: un sous-réseau I correspondant aux plans de fer pur et le sous-réseau II correspondant aux plans de M (Pt ou Pd) pur. Pour décrire l'ordre, on définit les taux d'occupation $n_{\{Fe/I\}}$ ($n_{\{M/I\}}$) et $n_{\{Fe/II\}}$ ($n_{\{M/II\}}$) par les atomes de fer (de M) respectivement dans les sous-réseaux I et II. Le paramètre d'ordre à longue distance est alors défini par l'Équation 1.

Équation 1 : Paramètre d'ordre de l'alliage FeM (M=Pt ou Pd) dans la phase L1₀.

$$S = n_{\{Fe/I\}} - n_{\{Fe/II\}} = n_{\{M/II\}} - n_{\{M/I\}}$$

Dans le cas d'un alliage stœchiométrique ($\text{Fe}_{50}\text{M}_{50}$), le paramètre d'ordre S varie de $S=0$ pour un alliage idéalement désordonné (les taux d'occupations valent $n_{\{\text{Fe}/\text{I}\}} = n_{\{\text{M}/\text{II}\}} = 0.5$ et $n_{\{\text{Fe}/\text{II}\}} = n_{\{\text{M}/\text{I}\}} = 0.5$), à $S=1$ pour un alliage parfaitement ordonné ($n_{\{\text{Fe}/\text{I}\}} = n_{\{\text{M}/\text{II}\}} = 1$ et $n_{\{\text{Fe}/\text{II}\}} = n_{\{\text{M}/\text{I}\}} = 0$). Plus généralement, un alliage $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ peut exister dans la phase $L1_0$ pour des compositions proches de la stœchiométrie ($0.45 < x < 0.65$ pour $\text{M}=\text{Pt}$ et $0.5 < x < 0.6$ pour $\text{M}=\text{Pd}$), le paramètre d'ordre maximal ne vaut alors plus 1, mais est relié à x par l'Équation 2:

Équation 2 : Paramètre d'ordre maximal dans l'alliage $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ en fonction de x .

$$S_{\max} = 1 - 2 |0.5 - x|$$

Il est possible d'estimer la valeur du paramètre d'ordre à longue distance S à partir de mesures de diffraction de rayons X (raie K_α du Cobalt, $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$). La méthode la plus simple consiste à utiliser le rapport des intensités d'une raie de surstructure et d'une raie fondamentale, par exemple les raies (001) et (002). Avec un programme de simulation Rietveld, tel que High Score Plus (Phillips), il est possible d'ajuster le taux d'occupation des différents sous-réseaux de la maille et ainsi de déterminer le paramètre d'ordre (annexe 3).

II.1.c. Phase $L1_2$

Pour des compositions proches de FePt_3 , Fe_3Pt et FePd_3 , la phase thermodynamiquement stable à température ambiante est la phase chimiquement ordonnée $L1_2$. Elle est caractérisée par une maille cristallographique cubique à faces centrées (groupe d'espace: $Pm\bar{3}m$) avec un sous réseau de plans atomiques pur et un sous réseau de plans atomiques contenant autant de fer que de M ($\text{M}=\text{Pt}$ ou Pd) (Figure 2-c). Comme pour la phase $L1_0$, la structure $L1_2$ présente un ordre chimique à longue distance qui se traduit par l'apparition de raies de surstructure dans le réseau réciproque. Il est cependant aisé de distinguer ces deux systèmes cristallins car seule la phase $L1_0$ présente un dédoublement de certaines raies de diffraction du fait de la maille quadratique associée à cette phase.

Nous avons vu que selon la composition et la température, l'alliage $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ se présente sous différentes phases. Dans la suite, nous verrons comment la structure cristalline influence les propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$.

II.2. Propriétés magnétiques des alliages massifs

L'aimantation ne dépend que très faiblement de la phase pour des alliages de même composition chimique, l'essentiel de l'aimantation étant associé à la composition en fer. Par contre, l'anisotropie magnétique dépend essentiellement de la symétrie du cristal : elle est liée au couplage spin-orbite qui tend à orienter chaque moment magnétique selon une direction privilégiée du fait de la symétrie particulière du réseau cristallin. Pour la phase $A1$, cubique, il y a six directions possible (les faces de la maille cubique) donc la constante d'anisotropie de l'alliage est relativement faible. Par contre, la phase $L1_0$ avec sa structure quadratique, impose une seule direction privilégiée (l'axe c de la maille cristalline) qui, dans ce cas, induit des valeurs gigantesques de la constante d'anisotropie.

La phase $L1_0$ n'existe pas uniquement pour les alliages FePt et FePd . De manière générique, elle existe pour tous les alliages XM avec $\text{X}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ et $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$ et la valeur de la constante d'anisotropie de ces alliages en phase $L1_0$ va fortement varier en fonction de M (taille du rayon atomique) et de X

(nombre d'électron portant l'aimantation). Même si la plus grande constante d'anisotropie est portée par le FePt en phase $L1_0$ (7×10^{-7} emu/cm³), le FePd dont l'anisotropie est du même ordre de grandeur a besoin de précurseur métallique de Pd dix fois moins chers.

En conclusion, il est important de retenir que les propriétés magnétiques des alliages de ce type sont directement reliées à leur structure cristalline. Pour obtenir un matériau avec une très forte anisotropie magnétique, il faut travailler avec des alliages de type FePt-FePd, chimiquement ordonnés. L'anisotropie magnétocristalline maximale est atteinte pour les alliages de composition atomique proche de la stœchiométrie et en phase $L1_0$ (paramètre d'ordre $S=1$).

II.3. Cinétique et thermodynamique du changement de phase

L'obtention d'une phase cristalline à une température donnée est une combinaison de processus cinétique et thermodynamique. En particulier, la phase thermodynamiquement stable à température ambiante est la phase $L1_0$ si l'on se réfère aux diagrammes de phase¹. Lors de la synthèse, la phase chimiquement désordonnée est obtenue pour des raisons cinétiques. Dès lors, un changement de phase induit par un recuit haute température est indispensable pour obtenir la structure chimiquement ordonnée. Puisqu'on est en présence de phénomènes cinétiques, deux paramètres dépendants doivent être considérés lors du changement de phase: le temps (t_r) et la température (T_r) de recuit.

Dans le processus de changement de phase $A1-L1_0$ des alliages de FePt et FePd, plusieurs températures sont à distinguer :

- La température d'ordre magnétique
- La température de limite de stabilité de la phase ordonnée au delà de laquelle elle ne peut plus exister.
- La température à partir de laquelle on peut mettre en ordre l'alliage dans un temps raisonnable (jusqu'à 12 h). En effet, si on attend indéfiniment, l'alliage sera nécessairement en équilibre thermodynamique.

Pour réussir le changement de phase, il faudra se placer entre ces deux dernières limites. Dans le cas de NPs de taille très réduites, ces valeurs peuvent être modifiées par rapport au matériau massif. En effet, les grandeurs physiques dans les systèmes « nano-objets » sont fortement dépendantes de la taille de celui-ci. Dans le cas qui nous intéresse, on se référera à la publication de Hirotsu Y et Sato K.⁸ qui ont étudié la température de transition de phase de NPs de 10 nm de FePt ($T_{FePt}=875K$) et de FePd ($T_{FePd}=775K$). On notera que celle du FePd est 100K inférieure à celle du FePt.

III. Magnétisme et Physique du renversement de l'aimantation de nanoparticules

Dans la partie précédente nous avons vu les propriétés de l'alliage massif. Cependant le sujet de cette thèse porte sur des NPs de FePt et FePd. Si toutes les propriétés décrites précédemment s'appliquent à notre matériau, d'autres effets viennent s'ajouter du fait de la taille réduite de ces nano-objets. En effet, ces nano-aimants peuvent être décrits comme des macrospins : leurs dimensions sont trop réduites pour envisager – au regard du coût en énergie d'échange - une fluctuation significative de la direction d'aimantation dans une NP en elle même. L'aimantation de ces NPs subit, comme les spins atomiques, les effets de l'agitation thermique. Ce phénomène, appelé «superparamagnétisme» sera expliqué et ses implications lors des mesures magnétiques rappelées au travers du modèle de Stoner-Wolfarth.

III.1. Des nanoparticules comme des macrospins

Un matériau magnétique macroscopique peut posséder une structure en domaines, c.-à-d. qu'il se subdivise en régions uniformément aimantées dans des directions différentes (domaines) séparées par des parois (par exemple parois de Néel ou de Bloch afin de minimiser l'énergie magnétostatique) (Figure 4-a).

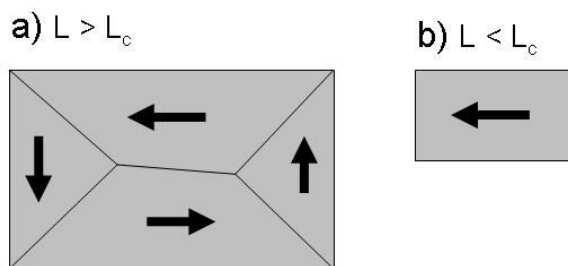


Figure 4: Matériau magnétique possédant une structure en domaines afin de minimiser son énergie magnétostatique (a). En dessous d'une taille critique L_c , une aimantation uniforme devient la configuration la plus stable (b).

Dans le cas général, l'énergie totale d'un système inclut, en plus du terme magnétostatique, les énergies de Zeeman, d'échange, d'anisotropie de volume (magnétocristalline par exemple) et de surface. L'énergie magnétostatique est proportionnelle au volume tandis que l'énergie associée à la création des parois est surfacique. Il existe alors un volume critique en-dessous duquel la création de domaines magnétiques n'est plus favorable : une aimantation uniforme dans l'ensemble du volume devient la configuration la plus stable (Figure 4-b). Pour un cristal sphérique, le rayon critique R_c en dessous duquel l'aimantation est uniforme est donnée par l'Équation 3⁹. Le diamètre critique dépend directement de la constante d'anisotropie de l'alliage puisque l'énergie de paroi est proportionnelle à la racine de celle-ci.

Équation 3 : le rayon critique R_c en dessous duquel l'aimantation est uniforme⁹

$$R_c = 9 \gamma / \mu_0 M_s^2$$

Avec γ l'énergie de paroi par unité de surface et M_s l'aimantation à saturation. Dans le cas du fer, $\gamma = 3 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$, et $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$

Dans cette étude, nous sommes capables de synthétiser des monocristaux magnétiques de diamètres allant de 3,5 à 5 nm, lesquels ne permettent pas la formation de parois : les NPs de FePt peuvent être considérées comme des macrospins. Par contre, la situation pourrait être plus complexe pour les particules étudiées de plus grande taille (10 à 16 nm de diamètre). Il est possible d'y envisager des fluctuations de la direction d'aimantation au sein de NPs polycristallines car les joints de grains cristallins constituent des points d'ancrage pour les parois des domaines magnétiques.

III.2. Le super-paramagnétisme

Dans le cas où la particule magnétique présente une anisotropie uniaxiale (cas des alliages en phase $L1_0$), l'aimantation présente deux états stables (Figure 5) séparés par une barrière d'énergie E_B (Équation 4) qui dépend de K_u , la densité d'énergie associée à l'anisotropie uniaxiale, et du volume V . Ainsi, avec la réduction du volume de la particule magnétique, la barrière d'énergie E_B séparant les deux configurations stables diminue jusqu'à devenir inférieure à l'énergie associée à l'agitation thermique E_T (Équation 4)

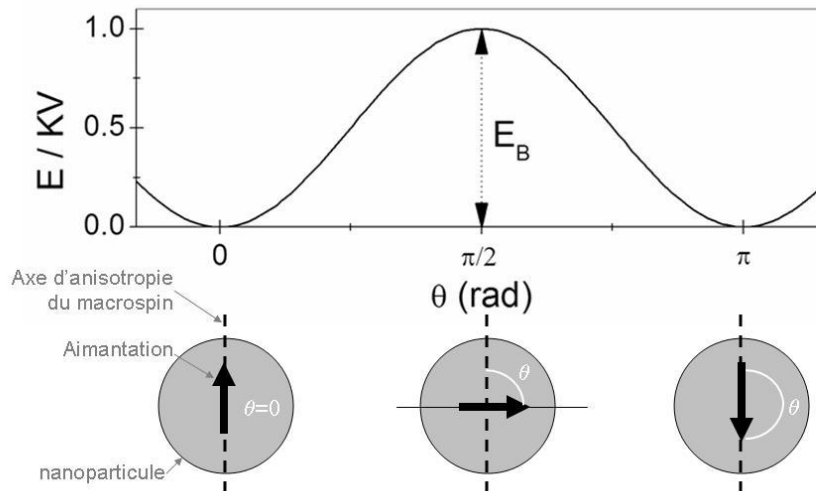


Figure 5: Évolution de l'énergie d'une particule ferromagnétique à anisotropie uniaxiale, en fonction de l'angle θ entre l'aimantation et l'axe d'anisotropie, en l'absence de champ magnétique extérieur. L'énergie E_B associée à l'anisotropie uniaxiale est de la forme : $E_B = KV \sin(2\theta)$

Équation 4 : Energie de retournement E_B et énergie thermique E_T

$$E_B = K_u V$$

$$E_T = k_B T$$

avec K_u la densité d'énergie associée à l'anisotropie uniaxiale, V le volume de la NP, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système en Kelvins.

Dès lors on peut définir un temps de relaxation τ associé au retournement de l'aimantation par l'énergie thermique; cette relation a été donnée par L. Néel en 1949¹⁰ (Équation 5).

Retenons que, selon la valeur du temps de mesure t_m par rapport au temps de relaxation τ , le comportement magnétique d'un ensemble de NPs est différent. En effet, si $t_m \gg \tau$, les particules se comportent comme un système paramagnétique (superparamagnétisme). Au contraire, si $t_m < \tau$, les propriétés magnétiques sont quasi-statiques (état « bloqué »). Théoriquement, on définit la température de blocage T_B séparant ces deux états par la relation suivante : $t_m = \tau$. En pratique, T_B est donc une notion cinétique déterminée non seulement par le volume de la particule mais aussi par le temps de mesure de la technique expérimentale.

Équation 5 : $\tau = f_0^{-1} \exp \{E_B/k_B T\}$

Avec E_B la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation de la particule ($E_B = K_u V$), f_0 la fréquence, dont la valeur est de l'ordre de $f_0 = 10^9$ Hz.

La particule se comporte alors comme un « spin géant » dont la direction fluctue aléatoirement du fait de l'agitation thermique, mais sans remettre en cause l'existence d'un arrangement ferromagnétique des spins : c'est le superparamagnétisme. Pour s'affranchir de cette limite physique, les NPs doivent :

- Être constituées d'un matériau de forte énergie d'anisotropie cristalline
- Avoir un volume suffisant.

Suivant les applications visées, il faudra donc considérer les contraintes liées au volume et aux propriétés magnétiques désirées pour choisir correctement le matériau (ici l'alliage et la phase cristalline).

III.3. Le paramagnétisme

Même si les NPs étudiées présentent un comportement superparamagnétique à haute température ($T > T_B$), l'alliage présente de plus une transition ferromagnétique/paramagnétique à la température de Curie T_C . C'est la température au dessus de laquelle l'alliage perd son aimantation spontanée c'est-à-dire que l'énergie associée à l'agitation thermique est supérieure à l'énergie d'échange entre les spins atomiques. Il est possible de déterminer la température de Curie d'un matériau ferromagnétique à partir de la variation de son aimantation en fonction de la température.

- En dessous de T_C l'aimantation à saturation M_s du matériau ferromagnétique varie avec la température selon la loi de Bloch : $M_s(T) = M_s(0) [(1-(T/T_C)^\alpha)]$. Quand $\alpha=3/2$, la diminution de l'aimantation peut être expliquée par l'excitation d'ondes de spins¹¹. Ce modèle a été validé à la fois dans l'alliage massif et pour des particules.
- Au dessus de T_C , l'aimantation de l'alliage paramagnétique varie sous champ proportionnellement à $1/T$. En effet, le paramagnétisme de Langevin peut être décrit par la loi de Curie : $M = N\mu^2 B / k_B T$

III.4. Retournement d'une assemblée de nanoparticules

La caractérisation d'une assemblée de NPs à travers divers protocoles de mesures magnétiques suppose de comprendre le retournement d'une assemblée de macro-spins isolés ou en interaction dipolaire plus ou moins forte. De nombreux modèles ont été proposés. Dans ce paragraphe, nous en décrivons quelques uns, utiles pour la compréhension des travaux réalisés au cours de cette thèse.

III.4.a. Modélisation de Langevin et Boltzmann pour les NPs superparamagnétiques

En dessous d'une température critique (T_B), les NPs magnétiques se comportent comme des spins géants (macrospins) dont la direction d'aimantation va fluctuer aléatoirement du fait de l'agitation thermique¹². Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les NPs et que leur anisotropie peut être négligée, l'aimantation moyenne en présence d'un champ H suit une loi en $1/T$ donnée par la fonction de Langevin $L(x)$, dont la formule est donnée dans l'Équation 6. Ce modèle utilise une description classique selon laquelle l'aimantation de chaque particule peut prendre une direction quelconque. En pratique, nous utiliserons deux développements limités de cette fonction : $L(x) = x/3$ pour $x \ll 1$ (haute température ou faible champ) et $L(x) = 1 - 1/x$ pour $x \gg 1$ (faible température ou champ élevé).

Équation 6 : Fonction de Langevin $L(x)$

$$\langle M \rangle / M_0 = L(x) = \coth(x) - (1/x) \text{ avec } x = \mu_0 m_0 H / k_B T$$

où H est le champ magnétique appliqué, T la température et m_0 le moment magnétique d'une particule.

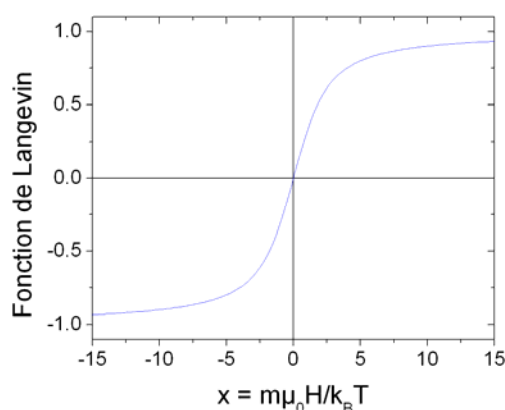


Figure 6: Fonction de Langevin décrivant le retournement d'une assemblée de NPs. Extrait de [12]

Cependant ce modèle ne prend en compte que l'énergie de Zeemann ($E_z(\theta) = -\mu_0 m_0 H \cos(\theta)$), l'aimantation de NPs super-paramagnétiques serait mieux décrite en prenant en compte également l'anisotropie et en appliquant la statistique de Boltzmann. Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, le moment magnétique moyen d'une assemblée de particules, dont les axes d'aimantation facile sont aléatoirement dirigés, a été donné par Dormann en 1997¹³ (Équation 7). Les différents angles utilisés (θ , ψ et ϕ) sont illustrés sur la Figure 7.

Équation 7 : Moment magnétique moyen d'une assemblée de NPs dont la direction des axes de facile aimantation est aléatoire

$$\langle m(H,T) \rangle = m_{\text{sat}}(T) \int_0^\pi \sin\psi \, 1/Z \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-\alpha \sin^2\theta + \beta(\cos\theta \cos\psi + \sin\theta \sin\psi \cos\phi)] \times (\cos\theta \cos\psi + \sin\theta \sin\psi \cos\phi) \sin\theta \, d\theta d\phi d\psi$$

$$\text{où } Z = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-\alpha \sin^2\theta + \beta(\cos\theta \cos\psi + \sin\theta \sin\psi \cos\phi)] \sin\theta \, d\theta d\phi, \alpha = KV/k_B T, \beta = M_{\text{sat}}(T) V H / k_B T$$

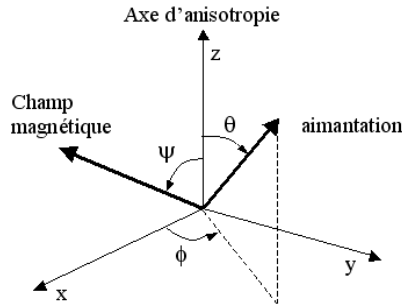


Figure 7: Définition des angles et des axes pour repérer l'aimantation d'une particule et le champ magnétique appliqué. Extrait de [12]

L'Équation 7 n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique, ce qui implique par exemple que le phénomène d'hystérésis ne peut pas être décrit par ce modèle. Ce modèle est cependant toujours valable à fort champ, car il n'y a alors plus d'état métastable. Dans la limite des forts champs magnétiques appliqués, l'Équation 7 peut être réécrite en effectuant un développement limité du premier terme du en $1/H$ (Équation 8).

Équation 8 : Approximation au champ fort du moment magnétique moyen d'une assemblée de NPs dont la direction des axes d'aimantation facile est aléatoire

$$\langle m(H,T) \rangle = \langle m_{\text{sat}}(T) \rangle (1 - k_B T / \mu_0 H)$$

III.4.b. Modèle de Stoner-Wolfarth

Le modèle théorique de Langevin et Dormann décrit le comportement magnétique de NPs dans l'état superparamagnétique¹⁴. Nous allons maintenant présenter le modèle de Stoner-Wohlfarth qui décrit le retournement, à température nulle, de l'aimantation d'une particule ferromagnétique dans l'état bloqué (non superparamagnétique).

Les différents angles du système sont représentés sur la Figure 7, avec $\phi=0$ puisque ce modèle est à 2 dimensions. La direction de l'aimantation prise par la particule en présence d'un champ magnétique est alors déterminée en minimisant son énergie qui ne comporte que 2 termes : l'anisotropie uniaxiale $E_{\text{anisotropie}}$ et l'énergie de Zeeman E_z (Équation 9-a)

Équation 9 :

(a) Énergie d'aimantation d'une particule dans le modèle de Stoner-Wohlfarth

$$E = E_{\text{anisotropie}} + E_z = K_u V \sin^2\theta - \mu_0 H M_s V \cos(\psi - \theta)$$

(b) Expression de l'énergie réduite d'une NP ferromagnétique

$$e = \sin^2\theta - 2h \cos(\psi - \theta)$$

En utilisant des variables réduites, $e=E/K_uV$ et $h=\mu_0HM_s/2K_u$ (soit $h=H/H_a$, avec H_a le champ d'anisotropie correspondant à $H_a = 2K_u/\mu_0M_s$), on obtient l'expression de l'énergie d'une particule (Équation 9-b). La position d'équilibre de l'aimantation est l'un des deux minima de l'énergie. La mesure sur un cycle d'hystérésis correspond à l'aimantation de cette particule projetée dans la direction du champ magnétique appliqué ($M=M_s \cos(\psi-\theta_m)$). Donc pour un angle ψ donné, la résolution des Équation 10 permet de déterminer la position d'équilibre de l'aimantation pour différentes valeurs du champ magnétique et d'obtenir ainsi le cycle d'hystérésis d'une particule à $T=0K$ (Figure 8-a). Comme la température du système est supposée nulle, le renversement de l'aimantation se produit exactement lorsque la barrière d'énergie séparant les deux minimums d'énergie s'annule, c-à-d. pour le champ magnétique réduit $h = (\sin^{2/3}\psi + \cos^{2/3}\psi)^{-3/2}$

Équation 10 : Détermination de la position d'équilibre de l'énergie d'aimantation.

$$\partial e / \partial \theta |_{\theta_m = 0} \rightarrow \sin \theta_m \cos \theta_m - h \sin(\psi - \theta_m) = 0$$

$$\partial^2 e / \partial^2 \theta |_{\theta_m > \theta_m} \rightarrow \cos(2\theta_m) + h \cos(\psi - \theta_m) > 0$$

Pour une assemblée de particules identiques, sans interaction et dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement distribués dans l'espace, on obtient le cycle d'hystérésis à température nulle représenté sur la Figure 8-b.

Dans ce modèle, le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente M_r vérifient $H_c=0.48 H_a$ et $M_r=0.5 M_s$. Dans ces assemblées de NPs, la valeur de la rémanence dépend de plusieurs paramètres:

- Le type d'anisotropie: dans le cas d'une orientation aléatoire des axes d'anisotropie, la rémanence est égale à 0.5 pour une anisotropie uniaxiale, et est supérieure à 0.83 pour une anisotropie cubique (0.831 pour $K>0$ et 0.866 pour $K<0$)¹⁵.
- Une éventuelle direction privilégiée (texture) dans l'orientation des axes d'anisotropie: la rémanence varie de 0 à 1 lorsque l'angle entre l'axe d'anisotropie des particules et le champ magnétique appliqué varie de 90° à 0° .
- Les interactions entre particules: la rémanence diminue pour des particules en interaction magnétostatique (interactions dipolaires), alors qu'elle augmente dans le cas d'interaction d'échange¹⁶.

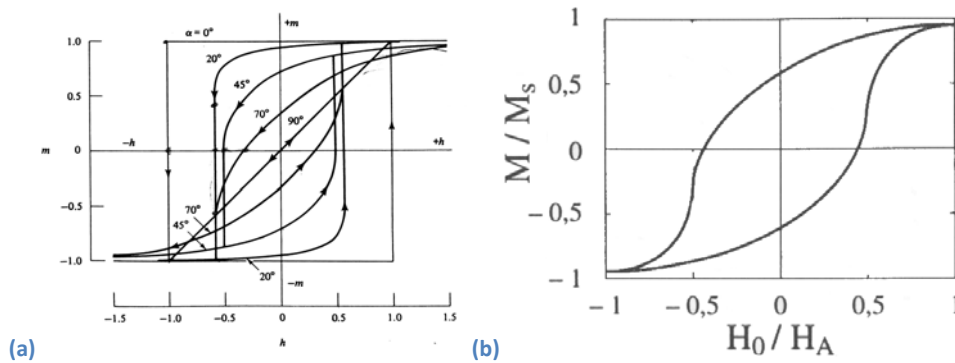


Figure 8: Cycle d'hystérésis prévu par le modèle de Stoner-Wohlfarth (a) pour une particule en fonction de l'angle ψ de son axe de facile aimantation (d'anisotropie) avec le champ appliqué et (b) d'une assemblée de particules magnétiques identiques, sans interaction et dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement distribués dans l'espace. Extrait de [12]

III.5. Conclusion sur les propriétés structurales et magnétiques des NPs de FePt et FePd

Les alliages de FePt et FePd (et de manière générale, les alliages existant avec la phase $L1_0$) présentent, à la composition équiatomique, deux phases cristallines qui correspondent à des propriétés magnétiques très différentes. Alors que la phase désordonnée (A1) cubique n'induit pas d'orientation préférentielle de l'aimantation; la phase ordonnée $L1_0$ quadratique présente un axe de facile aimantation suivant l'axe c de la maille cristalline. Pour des NPs constituées de ces alliages (et pour une taille donnée) la phase cristalline conditionne le comportement superparamagnétique ou non superparamagnétique des « macro-spins ». Ces propriétés, au delà de l'aspect fondamental de leur étude, sont essentielles en fonction du type d'application visée.

De manière générale, l'alliage FePt a été plus largement étudié car sa constante d'anisotropie est la plus élevée de tous que les alliages de type $L1_0$ (4 à 5 fois celle du FePd). Aussi, si le paragraphe suivant porte sur les synthèses par voie chimique de NPs de FePt et FePd, nous développerons principalement les avancées sur le FePt. Néanmoins, l'alliage de FePd présente deux avantages qu'il faut préciser : son coût (le précurseur de Pd est 10 fois moins cher que celui de Pt) et sa température de transition cristalline ordre-désordre plus modérée ($T_{\text{FePd}}=600^\circ\text{C}$ alors que $T_{\text{FePt}}=700^\circ\text{C}$ ⁸). En effet, nous verrons que les synthèses par voie chimique ne permettent pas d'obtenir directement la phase $L1_0$ et que l'obtention de cette phase (2^{ème} partie de la thèse) par un traitement post-synthèse pourra être facilitée par une température de transition de phase plus faible.

IV. Synthèse par voie chimique : principe

Par comparaison aux différentes voies physiques, les principaux avantages de la synthèse de NPs par voie chimique sont :

- des particules de taille plus uniforme
- l'accès facile à des quantités importantes de NPs
- l'obtention plus aisée de réseaux de particules organisés sur de grandes distances, par des processus d'auto-organisation spontanée.

Nous allons voir dans un premier temps un modèle simple expliquant le processus de formation et de croissance de particules uniformes en taille. Puis, nous décrirons rapidement le principe de la première synthèse de NPs de FePt par voie chimique, publié par S. Sun *et al.* en 2000¹⁷. Enfin, les évolutions et alternatives de ce premier protocole seront présentées.

IV.1. Modèle de croissance de nanoparticules

Dans cette section, les grands principes de la synthèse seront abordés dans l'optique de contrôler la taille des NPs (séparation des étapes de nucléation et de croissance), et aussi de s'assurer de leur stabilité en solution (par l'utilisation de ligands appropriés). Les principes et modèles abordés ne présupposent ni du type de matériau que l'on veut synthétiser ni des précurseurs, ligands et solvants à employer.

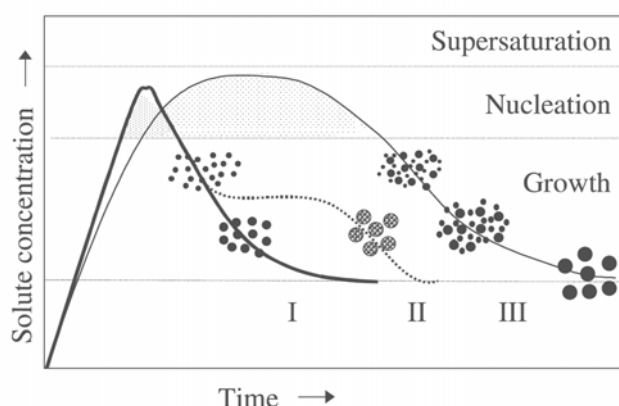


Figure 9 : Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille

I. Modèle de LaMer (nucléation brève, puis croissance uniforme par diffusion)¹⁸

II. Modèle d'Ocana (nucléation, croissance et agrégation de plusieurs germes)¹⁹

III. Modèle de Sugimoto (multiples nucléations et croissance par maturation d'Ostwald)²¹

IV.1.a. Modèle de LaMer

L'obtention, par voie chimique, de NPs avec une faible dispersion en taille implique une séparation des étapes de nucléation et de croissance²¹. En effet, si on ne sépare pas ces deux étapes, de nouveaux germes sont créés alors que d'autres sont déjà en train de croître, ce qui implique que les particules obtenues auront des tailles différentes. Cette condition fut énoncée la première fois par

LaMer pour expliquer les résultats obtenus pour la synthèse de particules de soufre à partir de solutions de thiosulfate¹⁸. Le modèle de LaMer et Dinegar (Figure 9-courbe I) permet d'expliquer la formation de particules uniformes en taille à partir d'une solution sursaturée. Ce modèle distingue trois phases : une phase de pré-nucléation, une phase de nucléation et une phase de croissance. Durant la phase de pré-nucléation, la concentration des espèces réactives (soluté) dans la solution augmente et atteint la limite de solubilité puis la concentration critique de sursaturation. Dès lors que cette concentration critique est atteinte, la nucléation commence spontanément (nucléation homogène), faisant subitement baisser la concentration des précurseurs en dessous du seuil de nucléation, et stoppant ainsi la nucléation. Dans ces conditions, la phase de nucléation est très brève et est suivie par la phase de croissance uniforme des germes formés. Cette croissance par diffusion du soluté vers les particules, peut se faire jusqu'à épuisement des réactifs en solution ou bien être prolongé autant que souhaité par l'ajout de réactif pourvu qu'il soit ajouté assez lentement pour ne pas atteindre de nouveau la concentration critique en espèces réactives.

Dans ce modèle de LaMer, la croissance est contrôlée par la diffusion du soluté vers la surface de la particule permettant ainsi d'avoir des particules de taille uniforme. Toutefois, la coalescence de plusieurs particules entre elles pourrait survenir et entraîner la formation de particules de tailles et de formes différentes. Pour éviter la coalescence des particules pendant la phase de croissance, on peut envisager d'utiliser la répulsion électrostatique ou stérique. Ainsi les particules entourées d'une double couche chargée (ions adsorbés à la surface de la particule) sont stabilisées et leur agrégation empêchée. De même, la stabilité par un encombrement stérique peut être obtenue par adsorption à la surface de chaque particule de molécules ayant de longues chaînes carbonées. Dans les deux cas, la stabilité des solutions colloïdales de NPs pendant leur synthèse (valable de manière générale pour les solutions stables de nano-objets) va dépendre des molécules organiques accrochés à leur surface: *les ligands*. Si la longueur de ces chaînes n'est pas suffisante pour assurer une stabilité par encombrement stérique, il faudra nécessairement s'assurer de la charge surfacique des nano-objets.

IV.1.b. Autres modèles

Il a été montré que le modèle de LaMer n'était applicable que dans un nombre limité de cas et souvent seulement dans les premières étapes du processus de nucléation. En effet, le concept d'une nucléation brève et rapide est inadéquat pour des solutions contenant des espèces chimiques complexes. Ainsi, Sugimoto *et al.* ont développé une théorie basée sur une croissance par coalescence de petits germes instables, lors d'un processus du type maturation d'Ostwald (Figure 9-courbe II). La maturation d'Ostwald a lieu seulement si l'ajout d'un monomère à la surface de la NP est un processus réversible, c'est-à-dire qu'une NP peut à la fois consommer et libérer des monomères. Pour que ce soit le cas, les petites particules doivent avoir un potentiel chimique très élevé, pour se dissoudre au profit des plus grosses qui consomment les monomères. Ces phénomènes sont observés pour de nombreuses synthèses de NPs de semi-conducteurs.

Un autre modèle, combinant nucléation et agrégation, a également été proposé par Ocana *et al.*¹⁹. Dans ce modèle, des particules uniformes en taille sont obtenues par agrégation de particules plus petites (Figure 9-courbe II).

IV.2. Nucléation - croissance de nanoparticules métalliques

Dans le cas de NPs métalliques, la croissance se fait principalement par consommation des espèces moléculaires contenant les atomes métalliques (monomères) présents en solution. Les autres mécanismes n'ont pas été observés pour les NPs métalliques synthétisées par voie chimique²⁰. Cela

implique que la quantité totale de monomères consommés, et donc le volume total des particules formées, sont fixés par la quantité de précurseurs initialement introduits dans le milieu réactionnel. Shevchenko *et al.* ont montré que le rapport entre les vitesses de nucléation et de croissance contrôle la taille finale des NPs²⁰. En effet, des vitesses de nucléation élevées entraînent une forte concentration de *nuclei* et conduisent donc à des particules de petites tailles. A l'inverse, une faible concentration de *nuclei* due à une faible vitesse de nucléation donne, pour une même quantité de monomères consommés, des particules de taille plus élevée.

La taille des particules dépendra de notre capacité à maîtriser et modifier le taux de nucléation initial. Il peut être piloté par la température et la concentration en ligands. Pour comprendre l'effet de ces paramètres, nous pouvons utiliser les résultats de la théorie classique de la nucléation homogène qui donne l'expression suivante pour le taux de nucléation par unité de volume J_N (Équation 11)²¹.

Équation 11 : Taux de nucléation par unité de volume

$$J_N = B_N \exp [-\Delta G_N / \{RT\}]$$

avec $\Delta G_N = (16 \pi \gamma^3 V_m^2) / (3 |\Delta \mu|^2)$, énergie d'activation pour une nucléation homogène.

γ : énergie de surface de la nanoparticule

V_m : volume molaire du matériau dans la phase solide

$\Delta \mu$ (<0) : différence entre les potentiels chimiques de la phase solide et des monomères.

B_N : facteur dépendant de nombreux paramètres tels que la solubilité des espèces chimiques.

Les ligands vont modifier le taux de nucléation par l'intermédiaire de $\Delta \mu$ qui affecte à la fois l'énergie d'activation ΔG_N et le facteur B_N . $\Delta \mu$, qui correspond à la différence des potentiels chimiques entre la phase solide et les monomères, augmente avec la sursaturation^a des monomères en solution. Les ligands utilisés pour passiver la surface des NPs forment également des complexes stables avec les monomères. La formation de ces complexes stables augmente la concentration C_s des monomères en solution et diminue la sursaturation. Ainsi, une forte concentration de ligands diminue le taux de nucléation, entraînant une augmentation de la taille finale des particules.

En conclusion, il est possible de synthétiser des NPs métalliques, présentant une étroite dispersion en taille, en dissociant les étapes de nucléation et de croissance. Ensuite, la taille des NPs peut être contrôlée en modifiant la température d'injection des précurseurs et/ou la concentration en ligands et en précurseurs. Shevchenko *et al.* ont montré que ce modèle, initialement établi à partir de l'étude de la synthèse de particules de CoPt₃, s'applique également aux particules de FePt²⁰. De même, les travaux réalisés par Momose *et al.* montrent - lorsque la concentration en ligands (acide et amine oléiques) est augmentée - une augmentation de la taille moyenne des NPs de FePt, synthétisées d'après le protocole publié par S. Sun *et al.*²².

^a On définit la sursaturation S d'un soluté dans une solution comme le rapport $S=C/C_s$, où C est la concentration en soluté dissous dans la solution et C_s est la solubilité du soluté.

V. Synthèse par voie chimique de nanoparticules de FePt et de FePd

V.1. Principe général de la synthèse de nanoparticules de FePt ¹⁷

Nous allons décrire avec un peu plus de détails le protocole publié par S. Sun *et al.* en 2000 pour la synthèse de FePt¹⁷. Cette synthèse sera par la suite le point de départ des études présentées dans cette thèse.

V.1.a. Dispositif et déroulement de la synthèse

La synthèse des NPs de FePt utilise un montage similaire à celui utilisé en chimie organique: le montage de chauffage à reflux. Le ballon chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon et connecté à un réfrigérant (en permanence refroidi par de l'eau courante) afin de condenser les espèces chimiques qui passeraient en phase vapeur. Une sonde de température reliée à un régulateur permet de contrôler précisément la température du milieu réactionnel homogénéisé par agitation magnétique. Afin d'éviter une dégradation des réactifs et produits par oxydation ou hydrolyse, toutes les étapes sont effectuées sous atmosphère inerte (Argon): le stockage des réactifs et la préparation du ballon et de la solution à injecter sont réalisés en boîte à gants; l'ensemble du montage à reflux est purgé avant la synthèse l'aide d'une double rampe vide/argon. Le montage expérimental est représenté schématiquement dans la Figure 10.

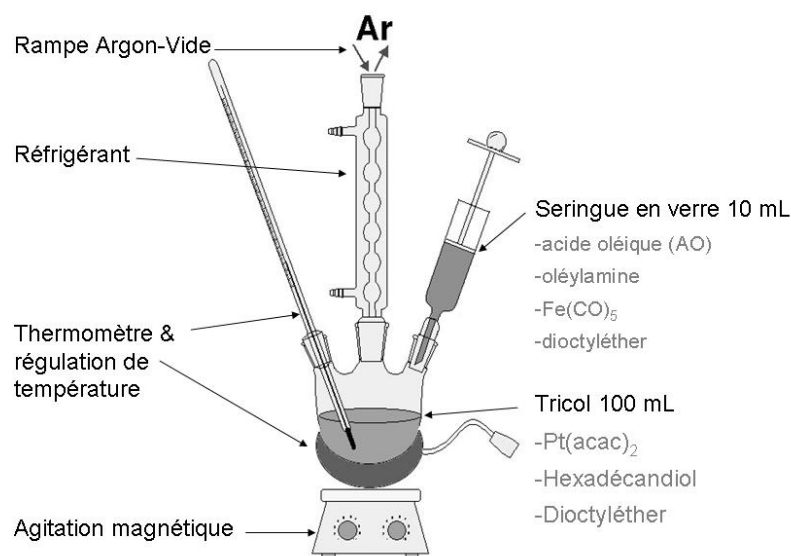


Figure 10 : Schéma du montage expérimental utilisé pour synthétiser les nanoparticules de FePt

Cette réaction a lieu, dans un solvant apolaire et aprotique (dioctyléther):

- Dans un ballon tricol de 100 ml, le dioctyléther (15 ml), l'acétylacétonate de platine -Pt(acac)₂ - (197 mg, 0.5 mmol) et le 1,2-hexanedécanediol (390 mg, 1.5 mmol) sont mélangés et chauffés à 100°C pendant 30 min sous agitation et flux d'argon jusqu'à formation d'une solution jaune homogène.
- L'acide oléique (0.16 ml, 0.5 mmol), l'oléylamine (0.17 ml, 0.5 mmol) et le Fe(CO)₅ (0.13 ml, 1 mmol) mélangés dans le dioctyléther (5 ml) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à reflux (295°C) pendant 30 min. La solution devient progressivement noire lors de la rampe de température attestant de la formation de NPs.
- La solution est refroidie jusqu'à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 40 ml d'éthanol (c'est le changement de polarité du solvant qui entraîne la floculation des particules) et séparées par centrifugation.
- Le précipité noir obtenu est redispersé dans un solvant apolaire (hexane, toluène,...) en présence d'acide oléique et l'oléylamine (0.05 ml de chaque).

V.1.b. Les précurseurs métalliques et ligands

Cette synthèse est basée sur la réduction d'un sel de platine (Pt^{II}(acac)₂) par un diol (1,2-hexadécanediol) et de la décomposition à haute température du pentacarbonyle de fer (Fe⁰(CO)₅) : les deux métaux, tous deux au degré d'oxydation 0, s'associent pour former un alliage bimétallique de FePt.

La réduction et la décomposition des deux précurseurs métalliques étant des processus indépendants, la formation de nucléi d'alliage binaire n'est pas facilitée, et on obtient souvent la formation de particules métalliques pures. De plus, la température de réaction (295°C) est très supérieure à la température d'ébullition du Fe(CO)₅ (103°C) ; celui-ci, sous forme gazeuse, est seulement partiellement incorporé dans les particules de FePt. Aussi, pour obtenir des particules ayant une concentration atomique en fer de 50%, il est nécessaire d'utiliser environ 2 fois plus de Fe(CO)₅ que de Pt(acac)₂²². L'acide oléique et l'oléylamine sont une bonne combinaison de surfactants pour la formation et la stabilisation des NPs de FePt. En effet, l'acide oléique est utilisé depuis longtemps pour stabiliser une grande variété de colloïdes, y compris des particules de fer²³. Quant aux amines, elles sont connues pour être de bons stabilisants pour les métaux nobles tels que le platine.

V.2. État de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePt

Nous donnons par la suite un bref état de l'art des méthodes et évolutions les plus importantes apparues depuis la première publication de cette synthèse.

V.2.a. Type de synthèses pour les particules métalliques et alliages

Il existe de nombreuses méthodes utilisant la précipitation contrôlée pour obtenir des NPs telles que la coprécipitation^{24,25}, les microémulsions²⁶, le processus appelé *polyol*²¹ et la décomposition à haute température de précurseurs organométalliques²⁷. La plupart des synthèses de NPs métalliques et bimétalliques sont basées sur cette dernière méthode.

A titre d'exemple, dans le procédé *polyol*, les NPs métalliques peuvent être obtenues par précipitation après réduction d'un sel métallique dissous dans une solution contenant un polyalcool (éthylèneglycol ou le téthyléthylenglycol). Ce procédé a d'abord été utilisé pour synthétiser des particules de métaux nobles (Ru, Pd, Pt, Au,...), ainsi que d'autres métaux tels que le Co, Ni ou Cu. Il a ensuite été étendu à d'autres matériaux tels que les alliages de fer²⁸. Dans ce processus, l'alcool joue à la fois le rôle de solvant, d'agent réducteur et parfois de ligand en complexant les cations métalliques. En contrôlant la cinétique de la précipitation, des particules métalliques non agglomérées et monodisperses en taille peuvent être obtenues.

Nous allons maintenant présenter, les différents types de protocoles utilisés pour synthétiser des NPs de FePt par voie chimique en solvant organique. En effet, dans cette dernière décennie, de nombreuses recherches ont été réalisées pour comprendre le mécanisme de synthèse et contrôler les propriétés des NPs (taille, composition, structure cristalline, forme,...). Un article de revue de S. Sun et *al.* résume les résultats obtenus avant 2006 sur ce sujet²⁹.

V.2.b. Synthèses basées sur la décomposition du $\text{Fe}(\text{CO})_5$

La méthode initial¹⁷ donne des NPs de 4 nm. Il est ensuite possible d'ajouter une quantité supplémentaire des deux précurseurs pour obtenir des particules jusqu'à 10 nm de diamètre. Cette méthode est délicate à mettre en œuvre du fait de la forte possibilité de déclencher une nouvelle nucléation lors de l'ajout des précurseurs et donc d'augmenter la dispersion en taille. La difficulté rencontrée pour obtenir de manière reproductible des particules de grandes tailles a conduit plusieurs équipes à modifier ce protocole. Ainsi, des particules de FePt entre 3 et 8 nm de diamètre ont été obtenues par Shevchenko *et al.* en modifiant la quantité et la nature des ligands (amine avec des chaînes carbonées plus longues), ainsi que la température d'injection du précurseur de fer. Chen et *al.*³⁰ suggèrent que l'ajout de l'agent réducteur (1,2-hexadécanediol) est responsable de la formation de particules de faible taille (<4 nm) car il implique une phase de nucléation et de croissance trop rapide. En le supprimant, ils supposent que la vitesse de nucléation sera réduite, permettant ainsi d'accéder à des tailles de particules plus importantes. La taille des particules est alors contrôlée par la quantité de surfactants par rapport à la quantité de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et par les conditions de chauffage. Par exemple, un rapport surfactants/ $\text{Pt}(\text{acac})_2$ fixé à 8 et une vitesse de montée en température de 5°C/min donnera des particules de FePt de 9 nm de diamètre.

V.2.c. Synthèses par réduction d'un sel de fer

Les inconvénients de l'utilisation du pentacarbonyle de fer sont multiples : il est volatil, hautement toxique et doit impérativement être manipulé en atmosphère inerte. Toutes ces raisons ont progressivement amené à rechercher d'autres précurseurs et plus particulièrement des sels de fer.

Un des protocoles utilisant un précurseur du fer ionique est celui proposé en 2003 par Sun *et al.*³¹. Dans ce protocole de synthèse, le choix du sel de fer c'est porté sur le FeCl_2 , car il forme un complexe intermédiaire avec le $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Cependant, les diols tels que le 1,2-hexadécanediol n'étant pas des réducteurs assez forts pour réduire les ions Fe^{2+} (le fer est très électropositif), un borohydrure (LiBH_4) - une classe d'agents réducteurs bien connue dans la production de particules à partir de sels métalliques - a été utilisé. L'avantage d'utiliser le couple - sel ionique de fer et réducteur fort - est que la composition chimique des NPs correspond exactement au rapport molaire initial des deux précurseurs (tous les précurseurs de Fe et Pt sont impliqués dans la formation des particules de FePt). Cependant, quelles que soient les conditions de la réaction de ce protocole (température,

temps de reflux, quantité de surfactants), les NPs de FePt obtenues ont toujours un diamètre de 4 nm.

Il a été montré que les ions Pt^{2+} peuvent induire et accélérer la réduction d'autres cations métalliques présents dans la même solution³². L'utilisation de réducteur fort n'est donc pas, *a priori*, obligatoire pour réduire un sel de fer. En effet, des NPs de FePt ont été obtenues par la co-réduction d'un sel de fer ($Fe(acac)_2$ ou $Fe(acac)_3$) et du $Pt(acac)_2$ par un réducteur faible, le 1,2-hexadécanediol, en présence d'acide et de l'oléylamine^{33,34,35}. La composition chimique des particules est déterminée par le rapport molaire des deux précurseurs : pour obtenir des particules stœchiométriques ($Fe_{50}Pt_{50}$), il faut utiliser les rapports molaires suivant $Fe(acac)_2/Pt(acac)_2=1$ et $Fe(acac)_3/Pt(acac)_2=2$. Le degré d'oxydation plus élevé du fer dans le sel $Fe(acac)_3$ pourrait expliquer la plus grande difficulté du fer de s'incorporer dans les particules. Malgré tout, ces différentes synthèses produisent des particules de FePt dont la taille moyenne (de 2 à 3 nm) est inférieure au diamètre critique pour le changement de phase.

En conclusion, l'utilisation d'un sel de fer permet, dans la plupart des cas, de mieux contrôler la quantité de fer qui est incorporée dans les particules de FePt. Cependant, il est difficile d'obtenir des particules ayant une taille moyenne supérieure à 4 nm.

V.2.d. Contrôle de la composition chimique des particules

Des études menées par Yu *et al.* ont montré que l'utilisation du $Fe(CO)_5$ comme précurseur pour le fer produisait des particules de FePt avec une importante dispersion - d'une particule à l'autre - de la composition chimique³⁶. Ainsi, seulement 29% des particules de FePt synthétisées par le protocole de S. Sun *et al.* ont une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60%¹⁷. La phase $L1_0$ étant seulement obtenue pour cette gamme de composition, un contrôle plus précis de celle-ci est donc requis. Saita *et al.* ont montré que l'utilisation de l'éthoxyde de fer ($Fe(OEt)_3$) permet un meilleur contrôle de la composition chimique des particules de FePt puisque environ 70% d'entre elles ont une composition adéquate pour former la phase $L1_0$ ³⁷. La raison invoquée pour expliquer ce meilleur contrôle de la composition est une synchronisation entre la décomposition du $Fe(OEt)_3$ et de la réduction du $Pt(acac)_2$.

De même, l'utilisation du réactif de Collman, $Na_2Fe(CO)_4$, comme agent réducteur du Pt^{+2} permet de mieux contrôler la composition chimique des particules³⁸. La réaction mise en jeu peut s'écrire formellement comme $(Fe(CO)_4)^{2-} + Pt^{+2} \rightarrow FePt + 4 CO$ ce qui assure, *a priori*, une stœchiométrie 1 pour 1 des particules de FePt. Dans le cas de précurseur de Fe^{II} , les auteurs ont montré que 83% des particules produites avec ce protocole ont une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60%.

V.2.e. Conclusion sur le FePt

Malgré la multitude de synthèses, aucun protocole de synthèse publié avant 2008 ne permet de contrôler simultanément la taille et la composition des NPs de FePt. Une nouvelle synthèse, mise en œuvre au CEA Grenoble au laboratoire du LEMOH³⁹, permet d'obtenir des NPs de 3-5 nm et de 10-16 nm de composition contrôlée (50/50), mais aussi de s'assurer de l'homogénéité de la distribution radiale du fer dans la NP. Cette synthèse sera développée dans le chapitre 2.

V.3. Etat de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePd

La synthèse par voie chimique des NPs de FePd n'a pas été très étudiée car les propriétés magnétiques intrinsèques à l'alliage de FePt sont, au premier abord, plus intéressantes que celles du FePd. Pourtant, dans la problématique du changement de phase, le FePd présente une température de mise en ordre de 200°C inférieur au FePt.

Aussi, les études réalisées sur le FePd suivent généralement les voies développées pour le FePt, avec des protocoles de synthèse similaires. La majorité des synthèses vont, comme pour le FePt, se baser sur la réduction du précurseur de Pd ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) et la décomposition à haute température du pentacarbonyle de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). La première synthèse⁴⁰ reprend exactement le protocole initial du FePt¹⁷ avec l'acide oléique et l'oleylamine comme ligands, mais ne permet pas d'obtenir une faible distribution en taille. En 2004, une équipe japonaise⁴¹ décide de changer de catégorie de ligand, comme de solvant, et d'utiliser les phosphines et acides phosphoriques. Ces derniers sont communément utilisés dans la synthèse de semi-conducteurs. Les particules ainsi obtenues présentent un diamètre moyen de 11 nm et une bonne dispersion en taille. L'utilisation de diphényléther comme solvant a ensuite été proposée⁴² pour améliorer la dissolution du précurseur de Pd. Les NPs obtenues présentent un diamètre moyen de 8.4 nm et une dispersion en taille de 30%. Ce dernier résultat ne permet pas une bonne auto-organisation des NPs sur un substrat.

Très récemment, une synthèse se basant sur ces deux améliorations, l'utilisation de phosphine comme ligands et du diphényléther comme solvant⁴³, a permis de maîtriser la taille des NPs obtenues en modifiant la quantité d'acide adamantanecarboxylique (ACA), variation de 1.5 à 4 mmol de ACA pour des NPs de 8 à 27 nm. La composition finale des particules est pilotée par le ratio $\text{Fe}(\text{CO})_5$ / $\text{Pd}(\text{acac})_2$; ratio de 4:1 pour 30% en fer et 6:1 pour un alliage 50/50. La dispersion en taille des particules n'est pas précisée dans l'article mais on peut remarquer que les NPs de 8 nm ne s'auto-assemblent pas et les NPs de 16 et 27 nm de diamètre sont associées à d'autres NPs plus petites (diamètres inférieurs à 5 nm).

Enfin, comme pour le FePt, d'autres protocoles ont été proposés avec de nouveaux précurseurs. Pour faciliter l'obtention d'alliages stœchiométriques, un couple Fe^{II} - Pd^{II} a été mis en place avec $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁴⁴. Une autre synthèse propose de réduire le précurseur de fer: du FeCl_2 ⁴⁵ avec du LiBEt_3H . Les particules obtenues par cette voie de synthèse sont de dimensions beaucoup plus petites (environ 3 nm) et présentent une faible polydispersité (5% pour [44])

V.4. Conclusion sur les synthèses

Le choix de la synthèse des NPs de FePt par voie chimique est motivé :

- par sa simplicité de mise en place (montage à reflux et boîte à gants) comparé à la taille et la complexité des bâtis nécessaires pour la voie physique,
- par la quantité de produit obtenue par synthèse (150 mg de précipité pour une synthèse de 20 mL)
- par la facilité de manipuler ces NPs : en solution, sous la forme de dépôt en monocouches ou en couches épaisses sur un substrat...

Le principal reproche que l'on fait à ce type de protocole est la présence de ligands organiques qui peuvent parfois être vu comme une « pollution » pour certaines caractérisations.

Depuis la première publication en 2000¹⁷, la synthèse par voie chimique de FePt stœchiométrique est un sujet de recherche actif du fait des enjeux associés. Le principe de synthèse par séparation des

étapes de nucléation et de croissance permet de s'assurer de la faible dispersion en taille des NPs synthétisées. Mais la synthèse d'un alliage avec la composition recherchée requiert d'autres conditions que chaque protocole a essayé d'améliorer. Contrairement à ce qui est observé pour le CdSe, le rapport $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ n'est pas intrinsèque au matériau et des phénomènes de démixtions ou d'inhomogénéité radiale peuvent être observés.

Toutes les synthèses conduisent au FePt dans sa phase désordonnée pour des raisons de cinétique et de température de réaction. L'étude de cet alliage est cependant essentiellement motivée par ses propriétés magnétiques en phase $L1_0$. Le changement de phase au sein du volume de chaque particule fait l'objet d'études importantes au cours de cette thèse (2^{ème} partie).

VI. Résumé

L'intérêt des alliages FePt et FePd réside dans leurs propriétés magnétiques, qui sont pilotées par la structure cristalline. Les particules de 3-4 nm obtenues sont monocristallines et se comportent comme des « macro-spins ». En fonction de la phase cristalline, elles présentent ou non du superparamagnétisme à température ambiante (Figure 11):

- En phase $L1_0$, les NPs ne sont pas superparamagnétiques à T_{amb} . L'évolution de leur aimantation est décrite par le modèle de Lamer.
- En phase chimiquement désordonnée, les NPs sont superparamagnétiques à T_{amb} . L'évolution de leur aimantation est décrite par le modèle de Langevin.

La synthèse des NPs de FePt par voie chimique a été proposée en 2000²⁷. Elle a depuis connu de nombreuses améliorations et développements pour mieux contrôler la taille des NPs et la composition de l'alliage. Pourtant, toutes les synthèses conduisent au FePt dans sa phase chimiquement désordonnée. Aussi le changement de phase au sein du volume de chaque particule doit être obtenu dans une seconde étape (2^{ème} partie de cette thèse).

Les synthèses de FePd n'ont pas été beaucoup étudiées, peut être à cause de la difficulté de les synthétiser par voie chimique, certainement parce que les propriétés du FePt semblent plus avantageuses. Pourtant, le FePd présente une température de transition cristalline vers la phase $L1_0$ plus basse qui la facilite⁸.

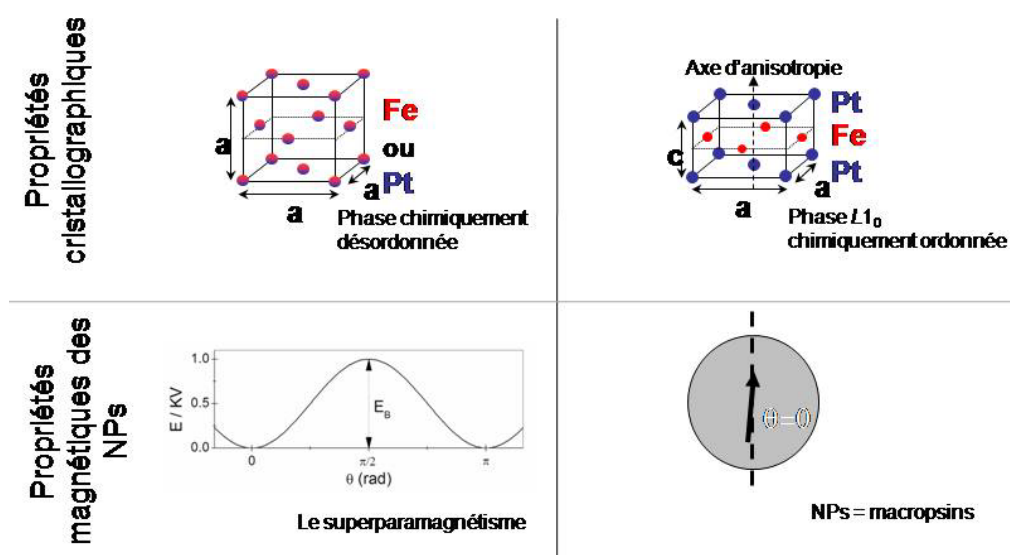


Figure 11: Schéma récapitulatif des propriétés des NPs d'alliage de FePt et FePd

VII. Bibliographie

¹ Diagramme de Kubaschi 1981

² D.E. Laughlin and al, *Scripta Materialia*, **2005**, 53, 383-388

³ Klemmer, T. J.; Shukla, N.; Liu, C.; Wu, X. W.; Svedberg, E. B.; Mryasov, O.; Chantrell, R. W.; Weller, D.; Tanase, M.; Laughlin, D. E., Structural studies of L1(0) FePt nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, (12), 2220-2222.

⁴ Wang, F., S. Doi, K. Hosoiri et T. Watanabe: Microstructure of electrodeposited Fe-Pt binary alloy film. *Materials Science and Engineering A* **2004** 375-377, 1289

⁵ Bonakdarpour, A.; Wenzel, J.; Stevens, D. A.; Sheng, S.; Monchesky, T. L.; Lobel, R.; Atanasoski, R. T.; Schmoeckel, A. K.; Vernstrom, G. D.; Debe, M. K.; Dahn, J. R., Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni; 0 < x < 1) electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, 152, (1), A61-A72.

⁶ Doi, S.; Wang, F.; Hosoiri, K.; Watanabe, T., Preparation and characterization of electrodeposited Fe-Pd binary alloy film. *Materials Transactions* **2003**, 44, (4), 649-652.

⁷ Chang, C. A., (100) METAL ALLOY-FILMS CONTAINING BODY-CENTERED CUBIC AND FACE-CENTERED CUBIC METALS - RELATION BETWEEN STRUCTURES AND LATTICE SPACINGS. *Journal of Applied Physics* **1992**, 72, (9), 4463-4465.

⁸ Hirotsu Y, Sato K. *Growth and atomic ordering of hard magnetic L1(0)-FePt, FePd and CoPt alloy nanoparticles studied by transmission electron microscopy: alloy system and particle size dependence* JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH **2005** 6, 3, 236-244

⁹ Kittel, C., Physical theory of Ferromagnetic Domains. *Reviews of Modern Physics*, **1949**, 21(4), 541

¹⁰ Neel, L., Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grain fins avec applications aux terre cuite. *Ann. Geophys* **1949**, 5, 99

¹¹ Kittel, C., Introduction to solid state theory. *Wiley, New York*, **1971**

¹² Jiles, D.C., Book troduction to Magnetism and Magnetic Materials, **1997**

¹³ Dormann, J. L., D. Fiorani et E. Tronc, Magnetic relaxation in fine-particle systems, *Advances in Chemical Physics*, **1997**, 98

¹⁴ Stoner, E. C. et E. P. Wohlfarth., *IEEE Trans. Magn.*, **1991**, 167, 3475

¹⁵ Walker, M.; Mayo, P. I.; Ogrady, K.; Charles, S. W.; Chantrell, R. W., THE MAGNETIC-PROPERTIES OF SINGLE-DOMAIN PARTICLES WITH CUBIC ANISOTROPY .1. HYSTERESIS LOOPS. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1993**, 5, (17), 2779-2792.

¹⁶ Zeng, H., J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu et S. Sun: Interparticle Interactions in Annealed

FePt Nanoparticle Assemblies. *IEEE Transactions on Magnetism*, **2002**, 38(5) 2598

¹⁷ Sun, S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, **2000**, 287, 1989

¹⁸ LaMer, V. K.; Dinegar, R. H., THEORY, PRODUCTION AND MECHANISM OF FORMATION OF MONODISPERSED HYDROSOLS. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, (11), 4847-4854.

¹⁹ Ocana, M.; Rodriguezclemente, R.; Serna, C. J., UNIFORM COLLOIDAL PARTICLES IN SOLUTION - FORMATION MECHANISMS. *Advanced Materials* **1995**, 7, (2), 212-216.

²⁰ Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, O.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H., Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt₃ nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (30), 9090-9101.

²¹ Sugimoto, J., Fine particles : synthesis, characterisation and mechanism of growth. Marcel Dekker, New York, **2000**.

²² Sun, S. H.; Fullerton, E. E.; Weller, D.; Murray, C. B., Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. *IEEE Transactions on Magnetism* **2001**, 37, (4), 1239-1243.

²³ Fertman, V. E.: Magnetic fluids guidebook properties and applications. Hemisphere Publishing, New York, **1990**.

²⁴ Tartaj, P.; Morales, M. D.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Gonzalez-Carreno, T.; Serna, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2003**, 36, (13), R182-R197.

²⁵ Matijevic, E. et T. Sugimoto, Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallisation from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1980**, 74 ,227

²⁶ Carpenter, E. E., Iron nanoparticles as potential magnetic carriers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 225, (1-2), 17-20.

²⁷ Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (49), 11595-11596.

²⁸ Fievet G., Vincent, F.; Fievet, F., Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. *Solid State Ionics* **1996**, 84, (3-4), 259-270

²⁹ Sun, S. H., Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (4), 393-403.

³⁰ Chen, M.; Liu, J. P.; Sun, S. H., One-step synthesis of FePt nanoparticles with tunable size. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (27), 8394-8395.

- ³¹ Sun, S. H.; Anders, S.; Thomson, T.; Baglin, J. E. E.; Toney, M. F.; Hamann, H. F.; Murray, C. B.; Terris, B. D., Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (23), 5419-5425.
- ³² Jeyadevan, B.; Urakawa, K.; Hobo, A.; Chinnasamy, N.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Djayaprawira, D. D. J.; Tsunoda, M.; Takahashi, M., Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **2003**, 42, (4A), L350-L352.
- ³³ Elkins, K. E.; Vedantam, T. S.; Liu, J. P.; Zeng, H.; Sun, S. H.; Ding, Y.; Wang, Z. L., Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method. *Nano Letters* **2003**, 3, (12), 1647-1649.
- ³⁴ Nakaya, M.; Tsuchiya, Y.; Ito, K.; Oumi, Y.; Sano, T.; Teranishi, T., Novel synthesis of FePt nanoparticles and magnetic properties of their self-assembled superlattices. *Chemistry Letters* **2004**, 33, (2), 130-131.
- ³⁵ Liu, C.; Wu, X. W.; Klemmer, T.; Shukla, N.; Yang, X. M.; Weller, D.; Roy, A. G.; Tanase, M.; Laughlin, D., Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (20), 6121-6123.
- ³⁶ Yu, A. C. C.; Mizuno, M.; Sasaki, Y.; Kondo, H., Atomic composition effect on the ordering of solution-phase synthesized FePt nanoparticle films. *Applied Physics Letters* **2004**, 85, (25), 6242-6244.
- ³⁷ Saita, S.; Maenosono, S., Formation mechanism of FePt nanoparticles synthesized via pyrolysis of iron(III) ethoxide and platinum(II) acetylacetonate. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (26), 6624-6634.
- ³⁸ Nguyen, H. L.; Howard, L. E. M.; Stinton, G. W.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Ross, I. M.; Serres, A.; Evans, J. S. O., Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (26), 6414-6424.
- ³⁹ Monnier, V.; Delalande, M.; Bayle-Guillemaud, P.; Samson, Y.; Reiss, P., Synthesis of homogeneous FePt nanoparticles using a nitrite ligand. *Small* **2008**, 4, (8), 1139-1142
- ⁴⁰ Chen M.; Nikles D.E.; Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91(10) 8477-8479.
- ⁴¹ Hou Y.; Kondoh H.; Kogure T.; Ohta T., Preparation and characterization of monodisperse FePd nanoparticles, *Chem Mater* **2004**, 16, 5149-5152
- ⁴² Watanabe, K.; Kura, H.; Sato, T., Transformation to L1(0) structure in FePd nanoparticles synthesized by modified polyol process. *Science and Technology of Advanced Materials* **2006**, 7, (2), 145-149
- ⁴³ Hou Y.; Kondoh H.; Ohta T., Size-controlled synthesis and magnetic studies of Monodisperse FePd nanoparticles, *J. Nanoscience and nanotechnologies* **2009**, 9, 202-208

⁴⁴ Nguyen, H. L.; Howard, L. E. M.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Ross, I. M.; Serres, A.; Burckstummer, H.; Evans, J. S. O., Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (48), 5136-5143.

⁴⁵ Kang S.; Jia S.; Nikles D.E; Harrell J.W., Synthesis and phase transition of self-assembled FePd and FePdPt nanoparticles *Journal App. Phys* **2004**, 95 (11) 6744-6746

Chapitre 2

Synthèses et caractérisations des nanoparticules de FePt

De précédents travaux réalisés aux laboratoires INAC/SPrAM/LEMOH et INAC/SP2M/NM dans le cadre de la thèse de Michael Delalande¹⁵ ont montré que les synthèses basées sur le protocole de S. Sun *et al.*¹ conduisent à des nanoparticules (NPs) de structure hétérogène : un cœur riche en platine et une surface riche en fer² (Figure 1). Dans le cadre du post-doctorat de Virginie Monnier, un nouveau protocole (« synthèse nitrile ») a alors été développé pour obtenir des NPs avec une bonne homogénéité radiale³. Cette nouvelle synthèse constitue la base de toutes les études de la partie 2 de cette thèse (relative à l'obtention de la phase $L1_0$), c'est pourquoi nous allons présenter dans ce chapitre la synthèse « nitrile », et les propriétés des NPs obtenues.

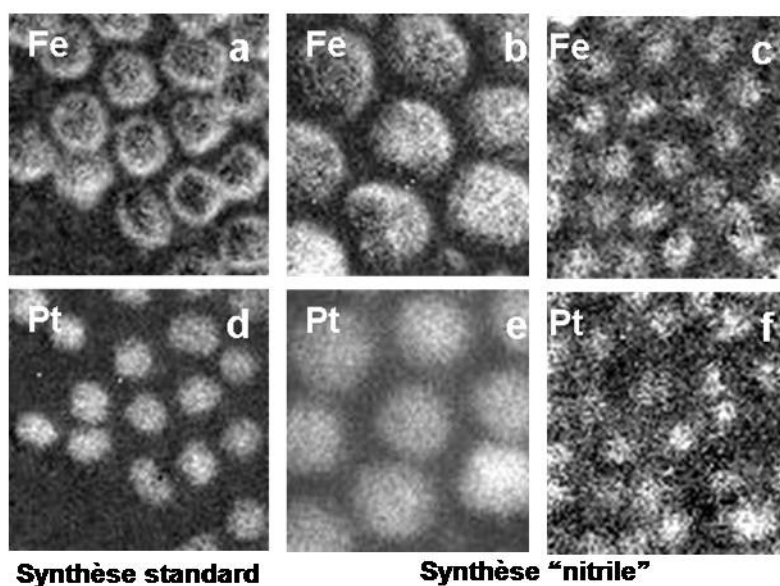


Figure 1 : HRTEM filtrée en énergies du fer (a-c) et du platine (d-f) : comparaison des NPs de FePt cœur/coquille de 7nm (a, b) et de celles synthétisées avec le protocole nitrile, diamètre des NPs de 3.5 nm (c, f) et de 13 nm (b,e).

I Sommaire

I	Sommaire	40
II	Amélioration du protocole de S. Sun : rôle du ligand du platine	42
II.1	Influence de la concentration de ligand	43
II.1.a	Le contrôle de la mise en forme	43
II.1.b	Influence sur la composition et la répartition radiale	44
II.2	Mécanismes de croissance	45
II.2.a	Choix des paramètres de synthèse	45
III	Caractérisations structurales des nanoparticules de Fe ₅₀ Pt ₅₀ (de diamètre 3,5nm et 13nm)	47
III.1	Caractérisation par microscopie	47
III.1.a	Préparation des échantillons et mesures	47
III.1.b	Distributions de taille des NPs de FePt	47
III.1.c	Images MET haute résolution	48
III.2	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	49
III.2.a	Préparation des échantillons et mesures	49
III.2.b	Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites	50
III.2.c	Résultats	51
III.3	Caractérisation par analyse dispersive en énergie X (EDX)	51
III.3.a	Préparation des échantillons et mesures	51
III.3.b	Composition de l'alliage de FePt	52
III.4	Tableau de résultats	52
IV	Caractérisations magnétiques des nanoparticules de Fe ₅₀ Pt ₅₀ (de diamètre 3,5nm et 13nm)	53
IV.1	Principe du SQUID et préparation de l'échantillon	53
IV.1.a	Préparation des échantillons	53
IV.2	Mesures en fonction de la température: FC-ZFC	54
IV.2.a	Le protocole	54

IV.2.b	Analyses de la mesure	54
IV.2.c	Simulation numériques	56
IV.3	Mesures de cycles d'hystérésis	56
IV.3.a	Protocole	56
IV.3.b	Analyse de la mesure.....	57
IV.4	Résultats des synthèses de Fe ₅₀ Pt ₅₀ , de diamètre 3,5nm et 13nm	58
V	Données clefs sur les NPs de FePt issues de la synthèse nitrile	59
VI	Bibliographie	60

II Amélioration du protocole de S. Sun : rôle du ligand du platine

L'étude comparative qui a été menée par Michael Delalande et Pierre Marcoux² sur de nombreuses synthèses de NPs de FePt montre le rôle clé joué par les ligands dans la structure de ces particules. En effet, la structure hétérogène - cœur riche en platine et surface riche en fer - de ces NPs a pour cause la grande différence de réactivité entre le précurseur de fer -moins réactif- et celui de platine. Dans les synthèses par voie chimique, la réactivité des précurseurs est contrôlée par l'interaction métal-ligand⁴. Dans le cas de la synthèse « standard », les interactions clefs sont les couples « Fe-acide oléique » et « Pt-amine oléique ». Pour réduire la réactivité du Pt par rapport à celle du fer, nous avons choisi d'utiliser un ligand présentant une plus forte interaction avec le Pt : le pentadécanenitrile (PN). En effet, les électrons étant délocalisés sur plusieurs atomes (l'azote et le carbone de la fonction nitrile $C\equiv N$), la liaison Pt-nitrile présente une interaction de type liaison π bien plus forte que l'interaction de type liaison σ (Figure 2) formée avec l'amine^{5,6}. Le protocole mis au point, dont la description complète se trouve en annexe, est basé sur celui décrit dans le chapitre précédent avec cette modification. Les précurseurs métalliques sont donc toujours le $Fe(CO)_5$ et le $Pt(acac)_2$, (quantités fixées à 1 mmol et 0.5 mmol respectivement) et les ligands sont l'acide oléique (AO) et le PN.

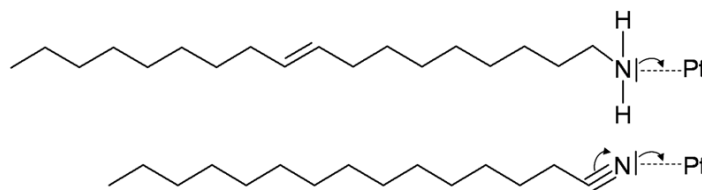


Figure 2 : Interaction entre le platine et les deux ligands étudiés : (en haut) liaison de type σ avec l'oléylamine et (en bas) liaison de type π avec le pentadécanenitrile.

Le protocole nitrile conduit à une distribution bimodale des diamètres des NPs obtenues. Par ce terme, on indique qu'il existe deux fractions bien définies de NPs, ayant chacune une faible dispersion en taille (<10%). Elles peuvent être facilement séparées l'une de l'autre par précipitation sélective des plus volumineuses dans l'éthanol⁷. Bien que les mécanismes de croissance qui expliquent la distribution bimodale observée soient encore mal compris, il semble probable que le PN en soit à l'origine. En effet, de telles distributions bimodales ne sont observées qu'en présence de ce ligand, utilisé seul ou avec d'autres. La première hypothèse avancée fut l'agrégation des particules au premier stade de leur croissance, car elle expliquerait la polycristallinité des grosses NPs observées au MET (Figure 4). Pour s'en assurer, une synthèse complémentaire de FePt avec ce protocole nitrile a été effectuée en laissant la solution à reflux pendant une nuit^a. S'ils existaient, les mécanismes de murissement d'Ostwald auraient favorisé la croissance des grosses NPs aux dépens des petites, amenées à progressivement disparaître. Cependant, une seule distribution de NPs de 4nm a été observée, correspondant à la dissolution des grosses NPs au profit des petites. En conclusion, les mécanismes de murissement d'Ostwald ne prennent pas place dans ce type de réaction et les grosses NPs de cette distribution bimodale correspondent à un état métastable.

^a Après l'étape d'injection, la solution atteint 298°C avec une rampe de 10°C/min et est maintenue à cette température 30min dans les synthèses standards et 16h dans le cas de cette synthèse complémentaire

II.1 Influence de la concentration de ligand

V. Monnier a étudié l'influence de la quantité d'acide oléique (AO) et de pentadécanenitrile (PN) sur les propriétés structurales des NPs : diamètres, formes et composition de l'alliage. Une étude systématique a été réalisée en changeant les rapports $[PN]/[OA]$ et $[Pt]/[OA]$ afin de préciser des mécanismes et d'optimiser les paramètres de la synthèse. L'objectif est d'obtenir des NPs homogènes de composition 50/50 et de taille contrôlée.

II.1.a Le contrôle de la mise en forme

La Figure 3 présente l'évolution du diamètre des NPs obtenues en fonction du ratio $[PN]/[AO]$, varié entre 1 et 2 – ceci pour deux concentrations en acide oléique. Nous voyons immédiatement que le diamètre des NPs de FePt est principalement régulé par la concentration en acide oléique $[AO]$ et que la concentration relative des surfactants (OA et PN) a peu d'influence. En effet, pour une valeur fixée d'AO, le diamètre moyen des particules varie peu avec la quantité de PN. Par contre, lorsque les quantités d'AO sont multipliées par 2, le diamètre moyen des particules de FePt augmente de 20% à 40% selon le rapport $[PN]/[AO]$.

Ces résultats suggèrent que la taille des particules de FePt est contrôlée par la quantité AO. Un résultat similaire a été obtenu par Nandwana *et al.* pour des synthèses utilisant l'acide oléique et l'oléylamine⁸. Dans ces synthèses le diamètre des NPs est régulé par la concentration du ligand du platine, l'oléylamine alors que dans la synthèse nitrile c'est le ligand du fer, l'AO, qui contrôle principalement le diamètre des NPs.

En effet, l'interaction étant plus forte entre le Pt et le pentadécanenitrile, il est possible que la formation de *nucléi* de fer ou mixtes ait acquis un poids significatif dans l'étape de nucléation des NPs. Rappelons que cette étape de nucléation conditionne le nombre de NPs formées et, *in fine*, leur taille (l'ensemble des réactifs est consommés par la croissance des NPs après la phase de nucléation-chapitre 1 §III).

Le rapport $[PN]/[AO]$ a des conséquences sur la forme des NPs : des cubes et des formes allongées sont observés pour $[PN]/[AO]=1,5$ et un mélange de sphère et de cube pour $[PN]/[AO]=2$. Pour contrôler correctement la forme des NPs et obtenir des NPs sphériques le rapport $[PN]/[AO]$ doit rester proche de 1.

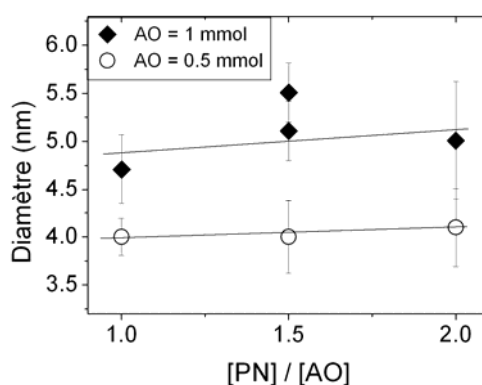


Figure 3 : (a) Diamètres des petites NPs de FePt en fonction de $[PN]/[AO]$ pour $AO=0,5\text{mmol}$ (rond blanc) et $AO=1\text{mmol}$ (carré noir) avec la quantité de platine fixe ($0,5\text{mmol}$). Extrait de [3].

II.1.b Influence sur la composition et la répartition radiale

Pour toutes les conditions de synthèse explorées, les NPs sont bien cristallisées et présentent suivant leur taille un ou plusieurs cristallites : alors que les petites NPs (diamètre inférieur à 8nm d'après la référence [9]) sont monocristallines (Figure 4-a), les plus grosses sont constituées de plusieurs cristallites orientés apparemment aléatoirement (Figure 4-b). La forme irrégulière des grosses NPs suggérerait que leur formation ait lieu par coalescence de NPs plus petites.

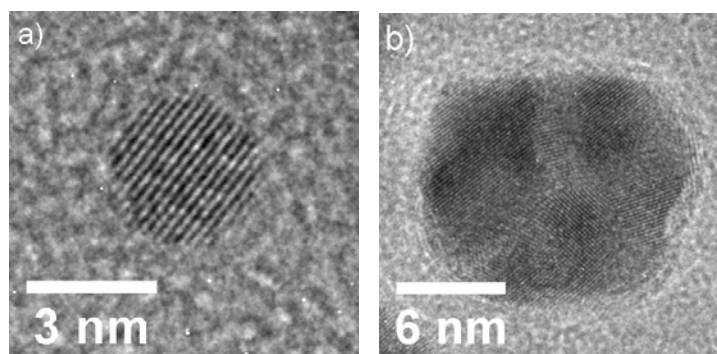


Figure 4 : Image TEM haute résolution de NPs (a) monocristalline, diamètre de 3,5nm et (b) polycristalline, diamètre de 13nm.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, le paramètre de maille obtenu en diffraction des rayons X (DRX, voir III.2) indique directement la composition du cœur cristallin des NPs. Cette valeur est comparée avec la composition globale des NPs obtenue par analyse dispersive en énergie (EDX, voir III.3). Ainsi si le cœur cristallisé est plus pauvre en fer (mesure DRX) que la NP entière (mesure EDX) comme nous l'avons montré pour les synthèses sans nitrile². Cela signifie que la NP est composée d'un cœur riche en platine et d'une couche de surface riche en fer^b. La différence entre la composition donnée par DRX et EDX (noté $\Delta\%Fe$) renseigne sur l'homogénéité radiale de la composition chimique dans la NP. Celle-ci est égale à zéro pour un alliage homogène et $\Delta\%Fe$ sera d'autant plus grand - à taille de particule comparable - que le cœur cristallisé est pauvre en fer par rapport à la surface de la NP.

^b Dans des objets nanométriques, le rapport surface sur volume est très grand. Aussi, une monocouche de fer en surface d'une NPs de 4nm de diamètre présentera 20% du fer de la NPs entière.

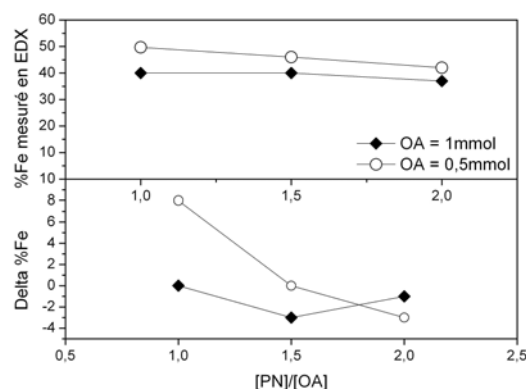


Figure 5 : (a) %Fe d'après les mesures EDX et (b) $\Delta\%Fe$ obtenus par EDX et DRX en fonction de $[PN]/[AO]$ pour $AO=0,5\text{mmol}$ (rond blanc) et $AO=1\text{mmol}$ (carré noir) avec la quantité de platine fixe ($0,5\text{mmol}$).

D'après les mesures EDX présentées en Figure 5, la composition de l'alliage des NPs varie ni en fonction de la concentration en AO ni avec le rapport $[PN]/[AO]$. Cependant, la composition est plus proche de la stœchiométrie pour $AO = 0,5 \text{ mmol}$. La variable $\Delta\%Fe$ (comparaison entre le pourcentage en fer du cœur cristallisé et de la NP entière) confirme la bonne répartition radiale du fer au sein de chaque NP ($\langle\Delta\%Fe\rangle = 11\%$). Ce résultat constitue une avancée par rapport aux synthèses développées par S. Sun *et al.*² ($\Delta\%Fe=30\%$).

Notons que quand $AO=0,5 \text{ mmol}$, la répartition du fer dans la NP est très homogène, et ce quelle que soit la concentration relative des deux ligands OA et PN. Par contre, cette répartition est moins homogène pour $AO = 1 \text{ mmol}$. En effet, l'augmentation en solution de la quantité du ligand spécifique au fer (AO) stabilise le fer en solution, le rendant moins disponible pour la nucléation. Pour rétablir l'équilibre, il faut alors augmenter la quantité de PN qui stabilisera aussi le Pt en solution (Figure 5 – bas).

II.2 Mécanismes de croissance

La pertinence du modèle de LaMer est validée dans cette synthèse à base de nitrile. Les mécanismes mis en jeu sont similaires à ceux décrits dans la synthèse « standard »¹. Les deux étapes de nucléation et de croissance sont décorréliées et chaque étape est contrôlée par un paramètre différent :

- La concentration des nucléi en phase de nucléation est régulée par le rapport $[AO]/[Pt]$. En effet, le diamètre final des NPs dépend de la concentration en nucléi au moment de leur formation (dans la mesure où les quantités de précurseurs métalliques sont constantes d'une synthèse à l'autre ; les précurseurs étant entièrement consommés).
- L'étape de croissance est contrôlée par le rapport $[AO]/[PN]$ qui influencera les réactivités relatives des deux précurseurs. Cette hypothèse est appuyée par l'étude de l'homogénéité radiale au sein des NPs.

II.2.a Choix des paramètres de synthèse

Pour conclure, le choix des paramètres de synthèse va dépendre des objectifs que l'on désire atteindre. Vu la suite du processus envisagé, pour obtenir la phase $L1_0$, il est primordial de disposer de NPs d'alliages dont la composition soit aussi proche que possible de la stœchiométrie. Le premier critère impose donc une condition sur la quantité d'AO à utiliser est de $0,5 \text{ mmol}$. Rappelons que la

phase $L1_0$ existe pour les alliages de FePt comprenant entre 40 et 60 % de fer et que le paramètre d'ordre maximal sera atteignable pour l'alliage $Fe_{50}Pt_{50}$ (Chapitre 1 §.1.b).

L'homogénéité radiale a été très largement améliorée avec l'utilisation du PN et les petites variations observées, même si elles présentent un intérêt pour la compréhension des mécanismes, ne sont pas déterminantes^c. Le diamètre des NPs est donc principalement piloté par [AO]. Seul le contrôle de la forme des NPs imposera un critère sur le rapport [PN]/[AO] : pour éviter d'avoir des mélanges de formes et obtenir des NPs « sphériques », celui-ci est fixé à 1.

Les paramètres utilisés dans ce travail pour la synthèse de nanocristaux sphériques de $Fe_{50}Pt_{50}$ seront donc de : 1 mmol de $Fe(CO)_5$; 0,5 mmol de $Pt(acac)_2$; 1,5 mmol de hexadécane-1,2-diol ; 0,5 mmol de AO ; 0,5 mmol de PN dans 20 mL de dioctyléther.

Les deux populations de NPs obtenues sont séparées grâce à un tri en taille par précipitation contrôlée des plus grosses NPs et redispersion dans le toluène. Au cours du post doctorat de Virginie Monnier, puis de ces trois ans de thèse, la synthèse nitrile a été réalisée 6 fois au sein du laboratoire, et sur des montages différents. Comme nous le verrons dans les sections de caractérisations, la reproductibilité de cette synthèse est très bonne.

^c Les faibles inhomogénéités radiales au sein des NPs seront effacées avec l'étape suivante : le changement de phase qui induira une réorganisation à court échelle des atomes dans le cristal.

III Caractérisations structurales des nanoparticules de Fe₅₀Pt₅₀ (de diamètre 3,5nm et 13nm)

La préparation des échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse, et l'exploitation des caractérisations réalisées, seront détaillées ci-dessous. Par contre, les méthodes de caractérisation ne seront que très sommairement décrites ici. Le lecteur pourra se référer aux annexes pour la diffraction des rayons X (DRX) dont la connaissance est essentielle à la compréhension des mesures.

III.1 Caractérisation par microscopie

Le principe des mesures sous microscope électronique est similaire à celui d'un microscope optique, à la différence qu'il utilise un faisceau d'électrons au lieu de la lumière. La longueur d'onde associée à ce faisceau électronique permet de sonder la matière au niveau atomique pour le Microscopie Electronique à Transmission (MET) et à l'échelle nanométrique pour le Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

III.1.a Préparation des échantillons et mesures

Les échantillons pour la caractérisation des NPs par MEB sont préparés à partir de 50 μL de la solution de NPs (5 g.L^{-1}) triées en taille, déposée à la tournette (10 s , 30 tr.s^{-1} , 40 tr.s^{-2}) sur un substrat de silicium ($7 \times 7 \text{ mm}$) préalablement lavé à l'acétone et séché. Les mesures sont effectuées sur le MEB ZEISS.

Les échantillons pour la caractérisation par MET sont préparés à partir de $50 \mu\text{L}$ de la solution de NPs ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) triée en taille puis déposés sur une grille de carbone (Pelco Ultra Carb holey 400 CuV25) maintenue par une pince inversée et laissée sécher à l'air. La grille est lavée avec 1 mL de toluène, séchée à l'air et à nouveau lavée avec 1 mL d'acétone et séchée à l'air. Les mesures ont été effectuées sur le MET JEOL 4000EX par Peter Reiss (INAC/SPrAM/LEMOH). La microscopie électronique en transmission a été utilisée d'une part pour déterminer la distribution de taille des NPs et d'autre part pour étudier la structure cristallographique des NPs de FePt en utilisant le mode haute résolution.

III.1.b Distributions de taille des NPs de FePt

Pour déterminer la distribution de taille des NPs, nous avons exploité, à l'aide du logiciel de traitement d'images *ImageJ*, de nombreux clichés de microscopie obtenus à faible grossissement (de 80k à 200k). Chaque particule est dessinée manuellement, le contour est ajusté par une ellipse et ensuite labellisé. Le logiciel donne alors accès à la liste des valeurs des aires des particules. À partir de l'aire mesurée pour chaque particule de l'image, nous pouvons déterminer le diamètre des NPs, supposées sphériques. Les distributions de taille déduites peuvent être raisonnablement bien ajustées avec une distribution log-normale $f(D)$ (Équation 1) en utilisant la méthode des moindres carrés. De ces mesures, le diamètre moyen et la dispersion en taille des NPs sont déduits.

Équation 1 : $f(D) = 1/D \cdot \sigma \sqrt{2\pi} \cdot \exp - (1/\sigma \sqrt{2} \cdot \ln (D/D_m))^2$

avec D le diamètre des particules, D_m leur diamètre médian et σ la dispersion. L'erreur faite sur le diamètre des particules est difficile à estimer mais elle ne dépasserait pas 1%.

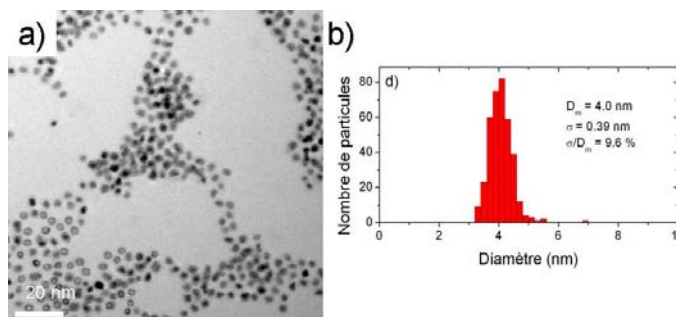


Figure 6 : (a) Image MET exploitée et labélisée avec (b) l'exploitation de la distribution des diamètres.

Les résultats issus des analyses des synthèses des NPs de FePt sont résumés dans le Tableau 1. La reproductibilité de cette synthèse est très bonne puisque le diamètre moyen est de 3.8 nm et qu'il diffère de 20% d'une synthèse à l'autre. La dispersion en taille des NPS est en moyenne de 7%.

III.1.c Images MET haute résolution

L'observation directe des plans et colonnes atomiques est permise en mode haute résolution du MET. Selon l'orientation de la particule, l'image obtenue permet de déterminer la structure des NPs de FePt à l'échelle atomique. Les distances inter-réticulaires sont déterminées avec le logiciel de traitement d'images *ImageJ*. Ce traitement consiste à calculer la transformée de Fourier d'une zone de l'image de METHR où une particule présente de nombreux plans réticulaires. Les taches de diffraction obtenues donnent directement les distances entre les plans atomiques d_{hkl}^d . Elles peuvent être alors confrontées aux d_{hkl} théoriques. Il est possible de revenir à l'image filtrée sur une tache de diffraction, en effectuant une transformation de Fourier inverse sur la tache sélectionnée (Figure 7).

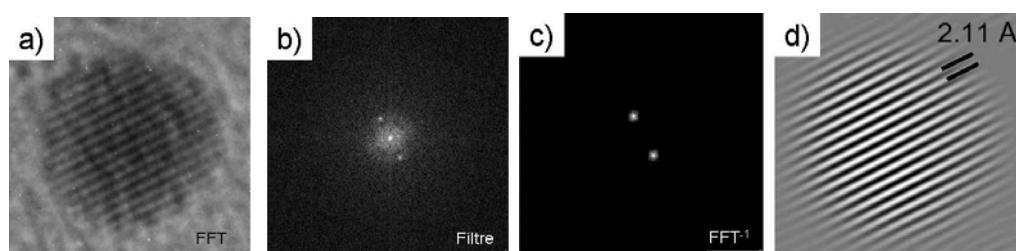


Figure 7: Principe du filtrage de Fourier pour la détermination des distances inter-réticulaires d_{hkl} . Les plans observés sur cet exemple correspondent à la famille d_{111} . (a) image MET haute résolution, (b) FFT de (a), (c) filtrage de (b), (d) FFT inverse de (c) annoté.

^d Convention rappelée dans le paragraphe suivant et détaillée en annexe.

III.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Un matériau cristallin présente un arrangement triplement périodique des atomes le constituant. On peut donc le représenter dans une maille élémentaire (caractérisée par 3 vecteurs a , b , c , et un motif) se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace par des translations. La périodicité du cristal permet aux rayons X de diffuser sur ces plans atomiques et d'interférer constructivement lorsque l'angle incident θ à ces plans est tel que décrit par la loi de Bragg (Équation 2).

Équation 2 : loi de Bragg $\Rightarrow 2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$

Ces distances caractéristiques, regroupées en familles de plans atomiques parallèles entre eux, sont repérés par les indices de Miller hkl . h , k et l correspondent aux coordonnées de la normale au plan dans le repère vectoriel \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} de la maille cubique (Figure 8).

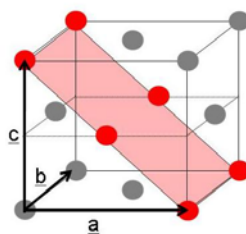


Figure 8: Représentation de la maille élémentaire avec ses vecteurs \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} et le plan correspondant à d_{101} .

III.2.a Préparation des échantillons et mesures

Afin de préparer les échantillons pour la caractérisation par DRX, toute la solution de NPs (5 g.L^{-1}) triée en taille est précipitée dans un flacon de 30 mL avec un large d'excès d'éthanol. Un wafer de silicium ($10 \times 10 \text{ mm}$), préalablement lavé à l'acétone et séché, est déposé au fond du flacon, face polie vers l'extérieur. La solution est centrifugée (5000 tr/min 30 min) pour que le précipité se dépose au fond du flacon et sur le wafer. Une fois le surnageant évacué, le wafer est sorti du flacon avec précaution et séché à l'air. Nous obtenons un dépôt épais ($500 \text{ }\mu\text{m}$), plat et uniforme de NPs. Les mesures de diffraction ont été réalisées au Service Général de rayons X du CEA Grenoble sur un diffractomètre *PHILIPS X'PERT*, dont l'optique est optimisée pour l'étude des poudres, piloté par le logiciel informatique *X'PERT data collector*. La longueur d'onde des rayons X correspond à la raie α du Cobalt $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$. Les mesures en 2θ - ω (principe rappelé en annexe) sont tout à fait usuelles pour des cristaux aléatoirement orientés, mais quelques ajustements ont été effectués pour répondre aux exigences dues à l'utilisation de NPs :

- Les fentes de réception sont fixées à 0.3 mm . Cette valeur, assez haute, limite la résolution instrumentale, mais augmente l'intensité du faisceau de rayons X diffracté. Dans la mesure où les pics de diffraction des NPs sont très larges, elle offre un bon compromis entre intensité et résolution.

- Nous travaillons avec un substrat en silicium monocristallin susceptible de diffracter. Afin d'éviter la raie (004) du silicium, les mesures de diffraction dans le mode 2θ - ω sont effectuées avec un offset de 5° . Cette configuration permet de ne pas sonder la direction normale à l'échantillon et d'éviter les pics de diffraction du substrat. (Figure 9)

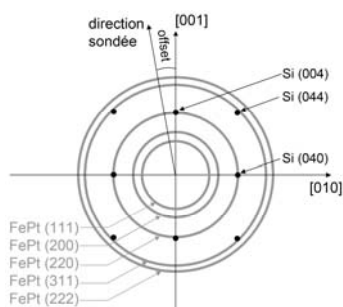


Figure 9: Schéma représentant le réseau réciproque de NPs de FePt déposées sur Si [001]. Le substrat étant un monocristal, les nœuds sont très localisés, contrairement à ceux des NPs (situés sur des sphères du fait de leur orientation aléatoire).

III.2.b Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites

Pour l'alliage FePt, le nombre de pics de diffraction accessibles avec le diffractomètre utilisé est très limité (au plus 6 dans la phase désordonnée et une quinzaine dans la phase L_{10}). De plus, dans le cas des nanocristaux, la largeur des pics est très importante (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Aussi, pour des NPs de FePt, rechercher l'ajustement de certains paramètres, tels que le facteur de Debye-Waller (vibration des atomes autour de leur position d'équilibre due à l'agitation thermique) ou la position des atomes dans la maille, n'est pas justifié. L'ajustement *Rietveld* avec le logiciel *FullProf* permet de déterminer le paramètre de maille et la largeur des pics de diffraction dont nous déduisons respectivement la composition de l'alliage^e et le diamètre des cristallites.

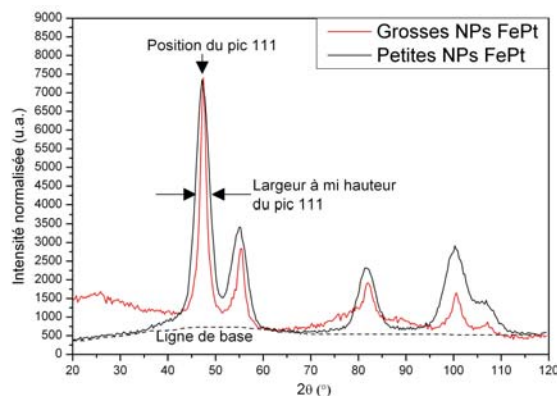


Figure 10: Diffractogrammes des mesures DRX des NPs de FePt triées en tailles, pour la population des grosses NPs (en rouge) et celles des petites particules (en noir).

^e Pour les alliages binaires telles que le FePt, une relation linéaire relie généralement le paramètre de maille à la composition. Ce point à été détaillé au chapitre 1§1.1.a.

La taille des cristallites peut être déterminée à partir du diagramme de DRX en se reposant sur la largeur à mi hauteur des pics de diffraction. En principe, elle dépend aussi des micro-contraintes dans le matériau. Cependant, dans le cas des NPs de FePt, le nombre limité de pics de diffraction mesurés et leur largeur importante rendent irréaliste la détermination des micro-contraintes et nous supposons donc que l'élargissement des pics de diffraction est largement dominé par la taille nanométrique des cristallites. Le logiciel *FullProf* permet de calculer la taille apparente L des cristallites pour chaque pic de diffraction à partir de la formule de Scherrer (Annexe 3). Les calculs prennent en compte la largeur des 5 pics de diffractions et leur fluctuation. Dans le cas de cristallites sphériques, leur diamètre peut être relié à la largeur apparente des cristallites par la relation¹⁰: $D=4L/3$.

III.2.c Résultats

Les résultats des analyses effectuées sur les synthèses des NPs de FePt sont résumés dans le Tableau 1. Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe II.1, la composition des alliages de FePt est très proche de la stœchiométrie, et le diamètre des cristallites des deux populations de NPs confirme que les petites NPs sont monocristallines (le diamètre de Scherrer est comparable à leur taille) et que les plus grosses sont poly-cristallines (avec le diamètre de Scherrer de l'ordre de 6 nm pour des NPs de 12 nm de diamètre). Le diamètre de Scherrer moyen des petites NPs est de 3,4 +/- 0.2 nm d'une synthèse à l'autre.

Le pourcentage en fer associé à la mesure du paramètre de maille est en moyenne de 42,5% avec une très faible variation (de +/- 0.5%). Ces résultats confirment la bonne reproductibilité de la synthèse « nitrile ».

III.3 Caractérisation par analyse dispersive en énergie X (EDX)

L'analyse EDX (pour Energy Dispersive X ray) permet de connaître quantitativement la composition élémentaire d'un échantillon à partir de la mesure des énergies des photons X émis par l'échantillon bombardé par des électrons. Le système d'analyse EDX est une sonde de type diode Si(Li) introduite dans un microscope électronique à balayage (MEB) qui fournit le faisceau d'électrons. Suite au bombardement, certains électrons de cœur des atomes constituant l'échantillon sont éjectés. Le niveau énergétique vide accueille un électron des couches électroniques supérieures avec une émission de photons. Le rayonnement de « photon » se situe dans la gamme d'énergie des rayons X (Figure 11-a). Ainsi, chaque élément du tableau périodique libère des rayons X dont les énergies sont caractéristiques des niveaux électroniques occupés par les électrons de l'atome.

III.3.a Préparation des échantillons et mesures

Les échantillons utilisés pour cette analyse sont les mêmes que ceux préparés pour la DRX. Les mesures sont effectuées sur le MEB JEOL 840A du laboratoire de l'INAC. Le logiciel *IdFix* pilote l'acquisition du spectre X de 2 à 20keV avec un bon rapport signal sur bruit. L'identification et la quantification des éléments sont effectuées sur les raies K du Pd, L du Fe et L du Si (positionnées sur la Figure 11-b) grâce aux spectres de référence des éléments purs effectués sur le même appareil et dans les mêmes conditions de mesure.

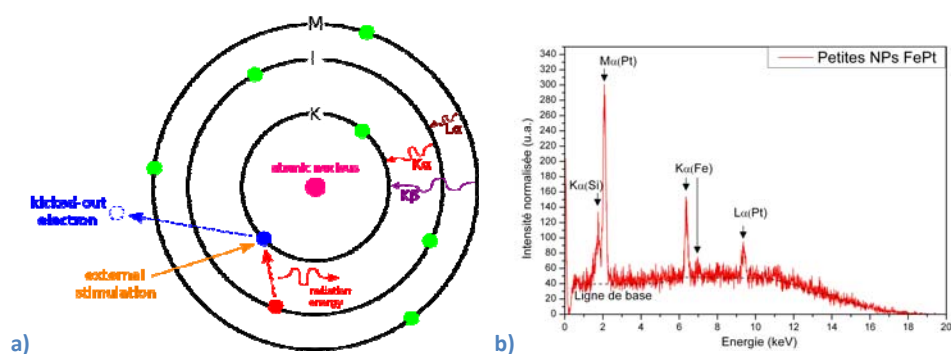


Figure 11: (a) Principe de la mesure EDX et (b) spectre EDX d'un échantillon constitué de petites NPs de FePt.

III.3.b Composition de l'alliage de FePt

Le résultat des analyses EDX des NPs de FePt pour différentes synthèses est résumé dans le Tableau 1. Comme détaillé dans II.1.b, ce type de synthèse permet d'obtenir des alliages proches de la stoechiométrie. De plus, la comparaison de la composition ainsi obtenue à celle déduite du paramètre de maille permet de rappeler la bonne homogénéité radiale au sein des NPs. La reproductibilité de cette synthèse est à nouveau confirmée : la composition moyenne de l'alliage est de 50%. On notera que la variation d'une synthèse à l'autre est un peu plus grande que celle observée en DRX (+/- 3% au lieu de +/- 2%).

III.4 Tableau de résultats

Synthèse	%fer - EDX	Diamètre moyen (nm)	Dispersion (%)	a (Å)	%Fe	$D_{scherrer}$ (nm)
VM123	49	3,9	9,2%	3,8670	42	3,3
VM123 grosses NPs		14,4	7,1%			
VM165		3,5	5,5%	3,8641	43	-
VM165 grosses NPs		13,0	7,0%	3,8614	43	6
AD007	52	5,1	6,6%	3,8628	43	3,7
AD143		3,6	7,1%	3,8669	42	3,6
AD143 grosses NPs				3,8572	44	5,7
DA021	42	2,7	9,4%			
DA115	42	4,1	10%	3,8602	43	2,9

Tableau 1 : Caractérisations de microscopie de DRX et d'EDX sur les synthèses « nitrile » effectuées lors du Post-doctorat de Virginie Monnier et la thèse d'Anastasia Delattre.

IV Caractérisations magnétiques des nanoparticules de Fe₅₀Pt₅₀ (de diamètre 3,5nm et 13nm)

Cette partie illustrera les modèles de Langevin-Boltzmann et Stoner-Wolfarth détaillés dans le chapitre 1 et donne les bases des mesures magnétiques effectuées grâce au magnétomètre SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) et de leur interprétation.

IV.1 Principe du SQUID et préparation de l'échantillon

Le magnétomètre SQUID, modèle MPMS XL Quantum Design, permet de détecter l'aimantation de l'échantillon grâce à une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées deux jonctions Josephson^f. Cette boucle est couplée à un circuit de contre-réaction qui permet de compenser la variation du flux due au passage de l'échantillon magnétique. L'aimantation de l'échantillon est alors proportionnelle à la valeur de ce courant. Il est possible de mesurer avec cet appareil des échantillons possédant une très faible aimantation, jusqu'à 10^{-7} emu. Les mesures ont lieu sous vide ou sous atmosphère contrôlée (hélium). Le SQUID contrôle également le champ magnétique appliqué à l'échantillon (5 T ou 50 000 Oe au maximum, équivalences Tableau 2) ainsi que la température (6K-400K en routine avec la possibilité de descendre jusqu'à 2K et de monter jusqu'à 600K avec l'ajout d'un système de four). Il est possible de caractériser le comportement de l'échantillon avec plusieurs modes de mesures standards :

- Mesure FC-ZFC (*field cooled, zero field cooled*) ;
- Mesure de cycle d'hystérésis à différente température (MH)

équivalence	Sigle de l'unité	Unité	Correspondance en UI
1000	Oe	Oersted	79,57 A.m ⁻¹
0,1	T	Tesla	1 kg.A ⁻¹ .s ⁻¹
100	G	Gauss	0,1 g. A ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau 2 : Equivalence entre les unités de mesure du champ magnétique.

IV.1.a Préparation des échantillons

Les NPs de FePt sont déposées par évaporation d'une goutte de solution concentrée à base de toluène sur des substrats de silicium de 5x5 mm². Les masses du substrat seul et avec les NPs sont mesurées systématiquement pour déterminer la masse de particules déposée, masse de l'ordre du dixième de milligramme (balance de précision 0.01 mg), ce qui correspond à une aimantation typique de l'ordre de 10^{-3} emu sous 50000 Oe. Le substrat est ensuite maintenu dans une paille amagnétique de 5 mm de diamètre avec du fil de coton et attaché sur la canne du SQUID avant d'être introduit dans l'appareil.

^f Une jonction *Josephson* est sensible au champ magnétique auquel elle est soumise par effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (paires de *Cooper*).

Le silicium est diamagnétique ($M_{Si} = \chi H$ avec une susceptibilité χ d'environ $10^{-7/3} \text{ emu.cm}^{-3}.\text{Oe}^{-1}$ à 6K) et sa contribution au signal varie linéairement avec le champ. Cette composante connue sera enlevée du signal magnétique mesuré avant l'exploitation des résultats.

IV.2 Mesures en fonction de la température: FC-ZFC

Les mesures suivant les procédures dites *Field-Cooled* (FC) et *Zero-field-cooled* (ZFC) à faible champ magnétique sont très utiles pour mettre en évidence le superparamagnétisme (Chapitre 1 §II.2) *via* la détermination de la température de blocage T_B (température en-dessous de laquelle la direction de l'aimantation des particules est figée).

IV.2.a Le protocole

Le protocole utilisé pour les mesures FC-ZFC consiste à mesurer deux courbes d'aimantation de la façon suivante:

- Courbe *Zero Field Cooled* (ZFC) : L'échantillon est refroidi en l'absence de champ magnétique à partir de la température ambiante ($T \gg T_B$ telle que toutes les particules sont dans l'état superparamagnétique) jusqu'à une température T_{\min} inférieure à la température de blocage. Puis un faible champ magnétique (100 Oe) est appliqué et le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température à partir de T_{\min} .
- Courbe *Field Cooled* (FC) : L'échantillon est refroidi sous un champ de 100 Oe à partir de la température ambiante jusqu'à T_{\min} . Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température toujours sous $H=100 \text{ Oe}$.

Lors du refroidissement de l'échantillon pendant une mesure ZFC, l'aimantation de chaque particule est bloquée dans une direction aléatoire et le moment magnétique total de l'assemblée de particules est nul. Lorsque la température augmente, les particules, dont la barrière d'énergie^g est proche de l'énergie thermique, orientent progressivement leur aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué. On observe alors une augmentation du moment magnétique mesuré jusqu'à sa valeur maximale M_{\max} à $T_{M=\max}$. Cette température est égale, par convention, à la température de blocage T_B ^h. Ensuite, l'agitation thermique devient suffisante pour entraîner une fluctuation de la direction de l'aimantation des particules autour de leur position d'équilibre, et on observe une décroissance du moment magnétique global.

IV.2.b Analyses de la mesure

Lors du refroidissement de l'échantillon pendant la mesure FC, l'aimantation de chaque particule est bloquée dans une direction privilégiée (celle du champ appliqué) et le moment magnétique total de l'assemblée de particules est maximum à T_{\min} . Si les particules ne sont pas en interaction entre elles

^g Barrière d'énergie E_B séparant les deux directions stables de l'aimantation et définie dans le chapitre 1 : $E_B = K_u V$

^h Théoriquement, T_B correspond à la limite, quand le champ appliqué tend vers zéro, de la température correspondant au maximum d'aimantation lors d'une mesure ZFC ($T_B = \lim_{H \rightarrow 0} T_{M=\max}$). La « vraie » mesure demanderait donc la réalisation de plusieurs courbes d'aimantation et serait très longue. L'approximation couramment effectuée consiste à considérer la T_B comme la température correspondant au maximum d'aimantation lors d'une mesure ZFC sous un champ donné, ici 100 Oe.

et sont aléatoirement orientées, l'aimantation à T_{\min} est égale à deux fois celle obtenue à T_B (c'est-à-dire : $M_{FC}(T_{\min})=2.M(T_B)$). Lorsque la température augmente, l'agitation thermique entraîne progressivement la fluctuation de la direction de l'aimantation autour de la position d'équilibre jusqu'à rejoindre, à $T=T_0$, la courbe de la mesure ZFC. En l'absence d'interaction, la température T_0 à laquelle l'équilibre thermique est atteint (où les deux courbes se rejoignent) correspond à T_B dans la cas limite où il n'y a pas de distribution de K_u . L'ensemble des variables et points de la courbe ZFC-FC sont détaillés sur la Figure 12.

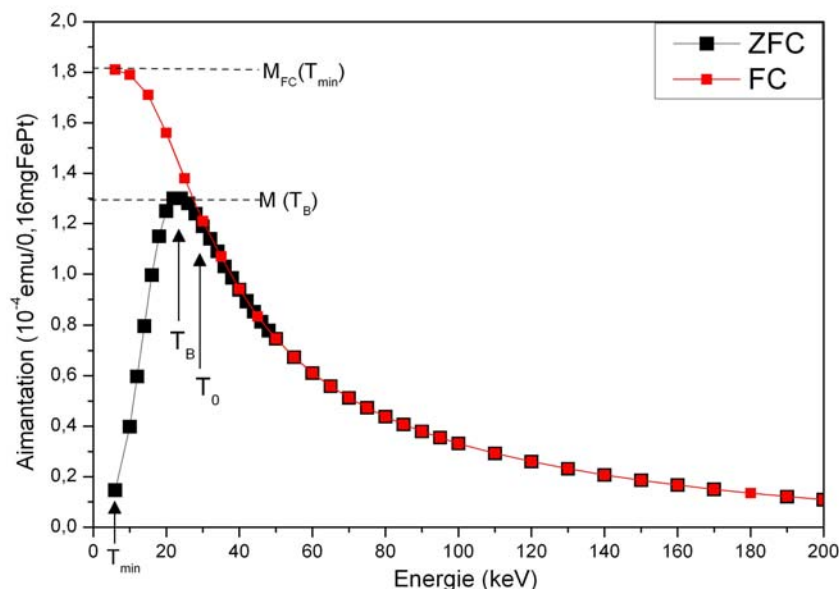


Figure 12: Mesures FC-ZFC illustrant la variation d'aimantation d'une assemblée de nanoparticules magnétiques en fonction de la température.

De ces mesures ZFC-FC nous déduisons la température de blocage T_B qui, comme nous l'avons détaillée au chapitre 1, correspond à une énergie thermique E_T comparable à l'énergie E_B du col séparant les deux états stable de l'aimantation.

Équation 3 : Relation reliant les énergies E_T et E_B

$$E_T(T=T_B)=E_B \rightarrow k_B T \ln(t_m f_0) = K_{eff} \langle V \rangle \quad (b)$$

Avec $\langle V \rangle$ le volume magnétique moyen des NPs, K_{eff} la constante d'anisotropie effective, la t_m le temps de mesure et f_0 la fréquence d'essai, dont la valeur typique est de 10^9 Hz.

Dans le cas de nos mesures SQUID, le temps t_m est d'environ 100 secondes, donc $\ln(t_m f_0) \approx 25$ est estimé à partir de ces mesures. La constante d'anisotropie effective K_{eff} peut être associée à la valeur moyenne de la constante d'anisotropie de l'alliage K_u en l'absence d'anisotropie de forme ou de surface.

IV.2.c Simulation numériques

En collaboration avec Alexandre Tamion du laboratoire LPMCN à Lyon, nous avons effectué les simulations numériques des courbes ZFC-FC. Le modèle macrospin utilisé^{11,12} traduit bien le comportement de l'assemblée de NPs sans interaction entre elles. Les valeurs obtenues pour la constante d'anisotropie est cohérente avec l'alliage de FePt en phase désordonnée. La distribution de leur anisotropie magnétocritalline est correctement décrite par leur distribution en taille. Nous observons que le diamètre magnétique déduit de la simulation est légèrement inférieure à celui observé en microscopie. En effet, la présence de ligands organiques et notamment la liaison entre les atomes de fer et les oxygènes enlève la contribution magnétique des atomes de fer de surface.

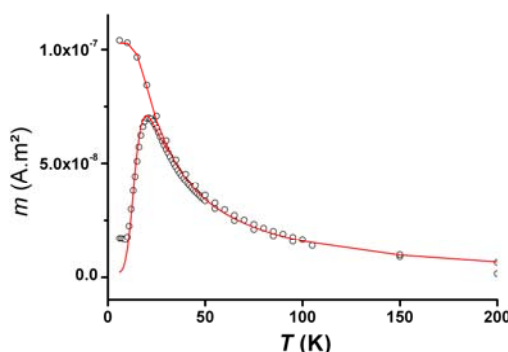


Figure 13: Mesures FC-ZFC et les simulations numériques associées.
 $R^2=0.99$; nombre de NPs= $2.4 \cdot 10^{13}$; $m_0 = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ A.m}^2$; $M_s = 11.4 \cdot 10^6 \text{ A.m}^2$;
 $K_v = 0.35 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3}$; $D_m = 2.9 \text{ nm}$.

IV.3 Mesures de cycles d'hystérésis

Les mesures de cycles d'hystérésis permettent d'accéder, à la température de mesure ; à l'aimantation à saturation M_s , au champ coercitif H_c et à l'aimantation rémanente M_r de l'assemblée de NPs. Ces grandeurs nous renseignent sur l'intensité de l'anisotropie magnétique (plus la constante d'anisotropie effective est élevée, plus le champ coercitif est important), sur le type d'anisotropie (uniaxiale ou cubique) ou sur la présence d'interactions magnétiques entre les NPs. L'allure des cycles d'hystérésis - ouvert ($H_c > 0$) ou fermé ($H_c = 0$) - permet de situer la température de mesure par rapport à T_B , et de définir si ce sont plutôt les modèles de Langevin (Cycle fermé, $T_{\text{mesure}} > T_B$) ou de Stoner-Wohlfarth¹³ (Cycle ouvert, $T_{\text{mesure}} < T_B$) que nous devons considérer.

IV.3.a Protocole

La mesure du cycle d'hystérésis d'un échantillon correspond à la mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Généralement, la mesure de cycle présente les cycles majeurs, c'est-à-dire pour lesquels l'aimantation à saturation M_s est atteinte. La procédure retenue consiste à soumettre l'échantillon à un champ de 50 kOe à la température de mesure, puis à mesurer l'aimantation pour un champ magnétique variant de 50 kOe à -50 kOe, puis de -50 kOe à 50 kOe. Le pas entre les mesures est ajusté autour de H_c pour décrire correctement la zone correspondant au changement d'aimantation. Pour mesurer un nouveau cycle à une température différente, l'échantillon est refroidi sous un champ de 50 kOe.

IV.3.b Analyse de la mesure

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le modèle le plus simple pour décrire le retournement de l'aimantation d'une assemblée d'agrégats identiques sans interactions et possédant une anisotropie uniaxiale est le modèle de Langevin pour des cycles à $T > T_B$ et celui de Stoner-Wohlfarth pour des cycles mesurés à $T < T_B$. Ces deux modèles traduisent respectivement le comportement superparamagnétique et purement ferromagnétique de l'assemblée de NPs ; mais ne prennent pas en compte la dispersion des anisotropies magnétiques des NPs. Il est possible de réécrire ces modèles en supposant que la loi de distribution de l'anisotropie suit une fonction log-normale. Cette méthode décrite par Chantrell *et al.*¹⁴ permet de simuler (Monte Carlo) le comportement magnétique d'une assemblée de particules non identiques. On prend en compte la dispersion les propriétés structurales (distribution de taille, orientation préférentielle de l'axe d'anisotropie) et magnétiques (distribution des valeurs de la constante d'anisotropie)¹⁵.

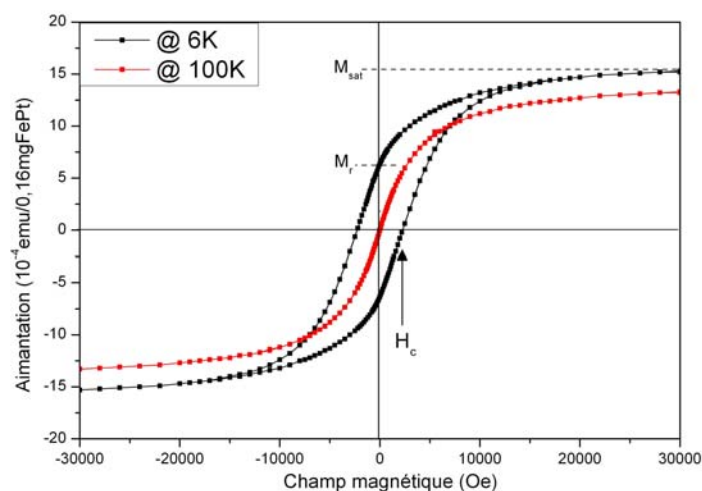


Figure 14: Mesures des cycles d'hystérésis de AD007 illustrant la variation d'aimantation en fonction du champ appliqué à 100K et 6K révélant respectivement le comportement superparamagnétique (en rouge) et ferromagnétique (en noir) d'une assemblée de nanoparticules.

A partir des cycles d'hystérésis expérimentaux, et a fortiori des simulations qui en découlent, nous pouvons extraire un certain nombre de paramètres qui nous renseignent sur :

- L'aimantation volumique M_{vol} en emu/cm^3 ou emu/g à partir de l'aimantation à saturation M_s en emu. La masse du dépôt peut être ramenée au volume de FePt ($\rho_{\text{FePt}} = 14 \text{ g}/\text{cm}^3$), estimant que 30% de la masse déposée correspond aux ligands organiques : $M_{vol} = 0,7 M_s m_{\text{dépôt}} / 14$
- La constante d'anisotropie effective et M_s sont reliés, pour les petites NPs se comportant comme des « macrospins », par la relation $H_c = 2K_{eff}V/M_s$, où V correspond au volume magnétique. Les simulations magnétiques permettent d'obtenir la valeur moyenne $\langle K_{eff} \rangle$ et la dispersion de la constante d'anisotropie effective $\sigma_{K_{eff}}$ (distribution log normale).
- La présence d'interactions grâce au rapport de l'aimantation rémanente M_r sur l'aimantation à saturation ($S_q = M_r/M_s$). S_q doit être de 0,5 en l'absence d'interactions magnétiques entre particules. Il est supérieur à 0,5 en cas d'interaction de contact et inférieur à 0,5 en cas d'interaction dipolaire.

Les cycles d'hystérésis obtenus à 6 et 100K sont détaillés sur la Figure 14.

IV.4 Résultats des synthèses de Fe₅₀Pt₅₀, de diamètre 3,5nm et 13nm

Les mesures FC-ZFC renseignent sur les températures de blocage T_B et d'équilibre thermique T_0 . Ces deux températures sont quasiment égales dans ces systèmes, ce qui confirme l'absence d'interactions magnétiques significatives entre les NPs déposées en couche épaisses sur le substrat et la faible dispersion de K_u . En fonction de la température T_{mesure} à laquelle est mesuré le cycle d'hystérésis, ceux-ci ont des allures très différentes, correspondant au comportement superparamagnétique ($T_{\text{mesure}} \gg T_B$, Figure 14-courbe rouge) ou pas ($T_{\text{mesure}} \ll T_B$, Figure 14-courbe noire). La forme des cycles d'hystérésis montre que l'assemblée de NPs de FePt présente une dispersion des constantes d'anisotropie, ce qu'il va falloir bien sûr prendre en compte (chapitre 1 §II.4.b).

Synthèse	T_B	K_{eff}^*	T_0	$H_c @6K$	$M_{\text{vol}} @6K^{**}$	$S_q @6K$
VM123	21K	$13,2 \cdot 10^4$	-	2200 Oe	-	0,37
AD143	35K	$25,0 \cdot 10^4$	45K	2000 Oe	-	0,53
AD143 grosses NPs	200K	$3,1 \cdot 10^4$	260K	900 Oe	-	0,57
DA021	20K	$35,0 \cdot 10^4$	22K	4500 Oe	-	0,57
DA115	24K	$12,9 \cdot 10^4$	30K	2200 Oe	$1,6 \cdot 10^{-2}$ emu/g	0,66
DA115 grosses NPs	48K	-	75K	2500Oe	6,2 emu/g	0,45

Tableau 3: Propriétés magnétiques des NPs synthétisée avec le protocole nitrile : T_B issue des mesures ZFC-FC et H_c , M_{vol} , $S = M_s/M_r$ issus des cycles hystérésis à 6K. *Équation 3, ** $M_{\text{vol}} = M_s/m_{\text{dépot}}$

Nous remarquons que les propriétés des NPs monocristallines sont similaires d'une synthèse à l'autre (50 % de dispersion) mais qu'elles sont très différentes de celles des grosses NPs polycristallines. La constante d'anisotropie est d'un ordre de grandeur inférieur à celle des petites NPs et l'aimantation par gramme de deux ordres de grandeur supérieur. Ces effets peuvent être dus à la taille des NPs ainsi que leur polycristallinité, notamment pour expliquer les variations de K_{eff} . La quantité d'atomes de fer en surface (passivés par les atomes d'oxygène des ligands) est proportionnellement plus importante pour les petites NPs. Ceci expliquerait la faible valeur de M_{vol} pour les NPs de 4 nm par rapport aux grosses NPs (6,2 emu/g) et aux valeurs du massif (80 emu/g¹⁶).

V Données clefs sur les NPs de FePt issues de la synthèse nitrile

Dans ce chapitre nous avons mis en place les éléments contrôlant la synthèse par voie chimique de NPs métalliques (FePt) et les méthodes de caractérisations. Les paramètres clés dans ce type de synthèse sont le choix et les concentrations relatives en ligands (entre eux et par rapport au précurseur métallique). Les caractérisations de NPs reposent principalement sur la microscopie, la diffraction des rayons X. Dans le cas de NPs magnétiques telles que les NPs de FePt, les mesures au SQUID apportent des informations complémentaires sur cette propriété spécifique.

La synthèse « nitrile » permet d'obtenir deux populations distinctes et facilement séparables de NPs chimiquement désordonnées:

- une assemblée de NPs de 3,5 nm de diamètre, monocristallines, se comportant comme des macro-spin super-paramagnétiques à la température ambiante ($T_B \approx 25K$).
- une assemblée de NPs de 13 nm de diamètre, polycristallines et super-paramagnétiques à la température ambiante ($T_B \approx 50K$).

Dans la suite de ces travaux et notamment pour les études sur les changements de phase cristalline au sein des NPs (Partie 2), nous nous focaliserons sur les petites NPs de 3,5nm qui présentent l'avantage de se comporter comme des macro-spins.

VI Bibliographie

- ¹ Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992.
- ² Delalande, M.; Marcoux, P. R.; Reiss, P.; Samson, Y., Core-shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles: a comparative study. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (16), 1579-1588.
- ³ Monnier, V.; Delalande, M.; Bayle-Guillemaud, P.; Samson, Y.; Reiss, P., Synthesis of homogeneous FePt nanoparticles using a nitrite ligand. *Small* **2008**, 4, (8), 1139-1142.
- ⁴ Samia, A. C. S.; Schlueter, J. A.; Jiang, J. S.; Bader, S. D.; Qin, C. J.; Lin, X. M., Effect of ligand-metal interactions on the growth of transition-metal and alloy nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (22), 5203-5212.
- ⁵ Cotton, F.A.; Wilkinson, G. , Advanced Inorganic Chemistry 5th edition, *John Wiley and Son Inc*, **1988**
- ⁶ Chen, M.; Feng, Y. G.; Wang, X.; Li, T. C.; Zhang, J. Y.; Qian, D. J., Silver nanoparticles capped by oleylamine: Formation, growth, and self-organization. *Langmuir* **2007**, 23, (10), 5296-5304.
- ⁷ Perales-Perez, O.; Sasaki, H.; Kasuya, A.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Hihara, T.; Sumiyama, K., Production of monodispersed particles by using effective size selection. *Journal of Applied Physics* **2002**, 91, (10), 6958-6960.
- ⁸ Nandwana, V.; Elkins, K. E.; Poudyal, N.; Chaubey, G. S.; Yano, K.; Liu, J. P., Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (11), 4185-4189.
- ⁹ Liu, J. R.; Elkins, K.; Li, D.; Nandwana, V.; Poudyal, N., Phase transformation of FePt nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* **2006**, 42, (10), 3036-3041.
- ¹⁰ Bonakdarpour, A.; Wenzel, J.; Stevens, D. A.; Sheng, S.; Monchesky, T. L.; Lobel, R.; Atanasoski, R. T.; Schmoekel, A. K.; Vernstrom, G. D.; Debe, M. K.; Dahn, J. R., Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni; 0 < x < 1) electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, 152, (1), A61-A72.
- ¹¹ STONER EC et al. Phil. Trans. R. Soc. London A **1948** 240, 599
- ¹² Tamion A., Hillenkamp M., Tournus F., Bonet E., Dupuis V. *Applied Physics Letters* **2009**, 95, 062503
- ¹³ Stoner, E. C. et E. P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.* **1991**, 67, 3475
- ¹⁴ Chantrell, R. W., D. Weller, T. J. Klemmer, S. Sun et E. E. Fullerton: Model of the magnetic properties of FePt granular media. *Journal of Applied Physics* **2002**, 91, (10), 6866
- ¹⁵ Delalande M., Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt, **2007**, Thèse soutenue à Grenoble (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00371313/en/>)
- ¹⁶ De la Presa, and al. Spontaneous oxidation of disordered fcc FePt nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **2008** 103, 10, 103909

Chapitre 3

Synthèse de nanoparticules de FePd: Etude et optimisation via un plan d'expérience

Ce chapitre présente la démarche et les études qui ont été réalisées pour aboutir à la mise au point d'un protocole de synthèse de nanoparticules (NPs) de FePd de taille et de composition contrôlées. Dans un premier temps, la démarche qui diffère de celle utilisée pour le FePt sera développée, ensuite les paramètres de synthèses seront étudiés et optimisés grâce à la mise en place d'un plan d'expérience (PE).

La méthode de PE est issue du génie chimique et à ce jour très peu exploitée pour la synthèse des NPs. Cette méthode consiste à établir un plan d'expérimentation comportant un nombre fini de paramètres expérimentaux (« facteurs ») dont leurs effets et interactions sont analysés mathématiquement avec un minimum d'« essais ». C'est une alternative beaucoup plus efficace qu'une approche intuitive « trial and error » (nombre d'essais inconnu) et elle demande moins d'essais que l'étude factorielle (combinaisons entre les facteurs : 2^F essais pour F facteurs à deux niveaux).

L'élaboration d'un PE commence avec la réalisation de la « table » pour le PE qui définit les essais à réaliser et leur exploitation. Avant l'élaboration des tables de Taguchi en 1985, elle était mathématiquement construite pour chaque cas. T. Taguchi a mis au point des tables standards qui permettent de résoudre tous les cas sans avoir à les re-calculer.

La méthode des PE est très puissante si elle est correctement mise en place. Le choix des facteurs et des niveaux (valeurs prises par chacun des facteurs) est essentiel à son succès. Une fois choisis, il n'est pas possible d'en changer, c'est pourquoi un certain nombre d'essais préliminaires au plan d'expérience doivent être réalisés pour s'assurer de la pertinence des facteurs étudiés et des niveaux sélectionnés. Les informations générales sur les plans d'expérience pourront être trouvées par le lecteur en annexe ou en se référant aux ouvrages généralistes sur ce sujet¹.

La méthode de PE permet donc d'optimiser les paramètres de synthèse avec un minimum d'essai. Plus efficace que l'approche empirique généralement utilisée, elle est utilisée dans cette étude pour l'optimisation de la synthèse de NPs FePd.

I. Sommaire

I.	Sommaire	62
II.	Mise au point d'un protocole pour la synthèse de NPs de FePd	63
II.1.	Les protocoles de la littérature	63
II.2.	Adaptation du protocole nitrile.....	63
III.	Mise en place du plan d'expérience.....	66
III.1.	Choix des facteurs et des niveaux	66
III.2.	Choix de la table	67
III.3.	Déroulement des essais	68
III.4.	Caractérisation et réponses des essais.....	68
III.4.a.	Caractérisations sous microscopes	68
III.4.b.	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	70
III.4.c.	Caractérisation avec le diagramme d'énergie X (EDX)	70
III.4.d.	Cohérence des réponses et résumé.....	71
IV.	Résultats et analyses du Plan d'Expérience.....	72
IV.1.	Calculs des écarts à la moyenne.....	72
IV.1.a.	Exemple : calcul de l'influence du facteur 1 sur la réponse "paramètre de maille"	72
IV.1.b.	Graphes des effets moyens de tous les résultats.....	74
IV.2.	Interprétation des résultats	75
IV.2.a.	AO et PN, à chacun son rôle	75
IV.2.b.	L'oléylamine, « effet non linéaire » pour n_3	75
V.	Expériences complémentaires	76
V.1.	Validation du PE par des essais complémentaires	76
V.1.	Etait-ce légitime de négliger les interactions?	77
V.2.	Conclusion sur le PE.....	79
VI.	Recuit des NPs et Conclusion	80
VI.1.	Recuit des NPs de FePd dans le sel.....	80
VI.2.	Conclusion	81
VII.	Bibliographie.....	82

II. Mise au point d'un protocole pour la synthèse de NPs de FePd

Dans un premier temps, nous allons nous baser sur l'expérience acquise sur la synthèse de NPs de FePt et sur les résultats publiés dans la littérature pour définir un protocole pour la synthèse de NPs de FePd. Ce protocole servira ensuite de base au plan d'expérience.

II.1. Les protocoles de la littérature

Au chapitre 1, différents protocoles issus de la littérature pour la synthèse de NPs FePd ont été introduits. Dans le choix du protocole de cette étude, nous avons d'abord écarté les synthèses qui n'utilisaient pas les précurseurs $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Pd}(\text{acac})_2$. En faite, l'utilisation de précurseurs « exotiques » n'a pas été très fructueuse pour les quelques exemples de synthèses de FePd correspondantes^{2,3}. Ensuite, les protocoles de synthèses faisant appel à des phosphines comme ligand et/ou solvant ont été reproduits mais pas été retenus à cause de la difficulté de purification des NPs formées^{4,5}.

Les protocoles similaires à la synthèse de S. Sun *et al.*⁶ pour l'élaboration de FePt ont été adaptés au FePd⁷. Si le protocole générique (décrit au chapitre 1 pour le FePt) est transposé tel quel au FePd, la dissolution à 100° C du précurseur métallique ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) dans le solvant (dioctyléther) entraîne un changement de couleur de la solution vers le noir. Pour éviter la nucléation du Pd avant l'injection des autres réactifs, le réducteur (1,2-hexadécanediol) sera injecté en même temps que les ligands et le précurseur de fer. Cependant, l'hexadécanediol étant solide à température ambiante, l'injection dans le ballon en cours de réaction est difficile.

Après quelques essais nous nous sommes rendu compte que l'alliage souhaité ne pouvait être obtenu avec cette approche à cause de la trop forte réactivité du précurseur de palladium. Suivant les conditions expérimentales essayées, des NPs de Pd seul ou bien des alliages de FePd avec un très faible pourcentage en fer ont été produites. Même dans ce dernier cas, les NPs de FePd formées n'ont pas une bonne homogénéité radiale et présentent probablement une structure cœur/coquille avec un cœur riche en Pd.

Pour résoudre ce problème il apparait nécessaire de générer le Pd^0 plus lentement avec l'utilisation d'un réducteur moins fort que le 1,2-hexadécanediol. Récemment, le rôle de l'oléylamine comme réducteur a été mis en évidence dans la synthèse de NPs de Fe_3O_4 ⁸. Comme l'oléylamine joue souvent le rôle de ligand dans les synthèses de Pt et Pd, il faut donc prendre en compte la possibilité d'un double rôle : réducteur et ligand de surface.

II.2. Adaptation du protocole nitrile

Le choix du ligand du précurseur de Pd est un autre facteur modifiable en vue de contrôler la réactivité du Pd. Dans le chapitre précédent, le rôle du pentadécanenitrile a été utilisé pour l'ajustement de la réactivité du platine par rapport à celle du fer⁹. On se propose donc de transférer l'hypothèse énoncée pour le platine sur le palladium, élément de la même colonne du tableau périodique. La liaison π entre le nitrile et le précurseur métallique serait plus forte que la liaison avec l'amine ; entraînant une diminution de la réactivité du précurseur $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

En conclusion, un nouveau protocole de synthèse de NPs FePd est proposé (détails en annexe 2) ; la Figure 1 présente le schéma de la synthèse utilisée.

- Homogénéisation de la solution contenant le solvant (dioctyléther) et le $\text{Pd}(\text{acac})_2$ à 100°C.
- Injection de l'oléylamine, de l'acide oléique (AO), du pentadécanenitrile (PN) et du pentacarbonyle de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$).
- Rampe de température de 10°/min jusqu'à 300°C et maintien à cette consigne pendant 30min.
- Retour à température ambiante et purification.
- Tri en taille^a pour isoler les NPs de FePd et d'oxyde de fer.

Il est important de noter la formation de particules d'oxyde de fer, certainement en fin de synthèse. Le précurseur de fer qui n'a pas réagi pendant la synthèse forme de l'oxyde en présence de l'oxygène de l'air. C'est pourquoi après chaque synthèse, une étape de tri en taille est utilisée pour séparer les NPs de FePd des particules d'oxyde de fer, de bien plus grand diamètre.

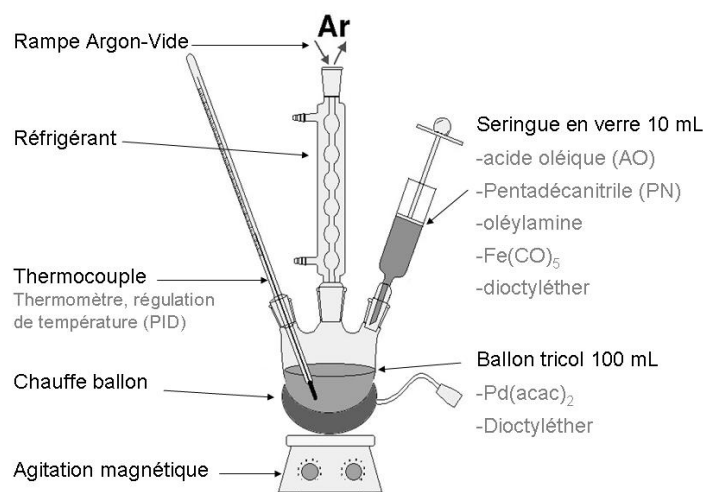


Figure 1 : Schéma de la synthèse type des NPs de FePd. Le mélange de précurseur de fer et des stabilisants est injecté à 100°C avant de porter le milieu réactionnel à reflux.

Les premiers résultats montrent l'obtention de NPs de $\text{Fe}_{20}\text{Pd}_{80}$, dont le pourcentage en fer est plus important que dans le cas de synthèses réalisées sur le modèle du FePt (de 0 à 10%). Le Tableau 1 résume les résultats d'analyse et la Figure 2 présente une image TEM des NPs obtenues après le tri en taille. A cette étape le protocole n'est pas encore optimisé et la mise en place d'un plan d'expérience (PE) permettra d'étudier les paramètres contrôlant la taille et la composition des NPs de FePd. La reproductibilité de ce type de synthèse est basée sur l'expérience que nous avons au laboratoire sur de FePt. Cette première synthèse de FePd a été réalisée deux fois par deux expérimentateurs différents avant l'élaboration du plan d'expérience.

^a Décrit pour les synthèses de NPs de FePt : précipitation sélective des NPs les plus volumineuses par ajout successif d'éthanol dans une solution colloïdale dans le toluène puis centrifugation.

caractérisation	paramètre	Synthèse non triée	Synthèse triée
DRX	Paramètre de maille	3.8674 Å	3.8786 Å
DRX	Diamètre de Scherrer	4.1 nm	4.0 nm
EDX	%Fe	48+/-4%	32+/-2%
MEB	Diamètre moyen	7,6+/-2nm +NPs d'oxydes	5,6+/-1,0nm

Tableau 1 : Résultat de l'analyse de la synthèse de FePd non optimisée.

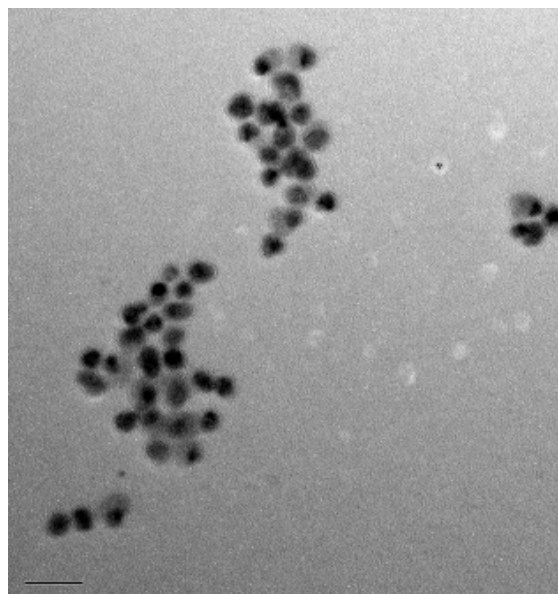


Figure 2 : Image TEM de la synthèse de NPs de FePd non optimisée après le tri en taille. Echelle : 20nm

III. Mise en place du plan d'expérience

Pour optimiser les paramètres de synthèse nous avons choisi d'utiliser un plan d'expérience (PE)¹. L'objectif de ce PE est d'obtenir des NPs de taille contrôlée et de composition proche de Fe₅₀Pd₅₀ tout en minimisant la formation d'oxyde de fer.

Pour faciliter la lecture, la généralisation de la méthode (choix des tables, calculs...) sera rappelée en annexe 3. Un certain nombre de termes spécifiques aux vocabulaires du PE sont utilisés dans l'écriture de ce chapitre:

- Facteur: le paramètre du système qui varie. Dans notre cas il s'agit de la concentration des réactifs dans le milieu réactionnel.
- Niveaux: les valeurs prises par un facteur. Dans notre cas il s'agit de différentes valeurs de concentration des réactifs.
- Essai: une des expériences du plan (ici une synthèse), effectuée suivant les conditions énoncées par celui ci.
- Réponse: Valeur numérique d'un paramètre caractérisant le système. Par exemple, la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet de fournir deux réponses: le paramètre de maille et le diamètre de Scherrer.

III.1. Choix des facteurs et des niveaux

Après l'étude préliminaire, deux changements ont été apportés au protocole de la littérature utilisé dans la synthèse des NPs de FePt: l'utilisation de l'oléylamine comme nouveau réducteur et celle du pentadécanenitrile (PN) comme ligand du Pd. Nous étudierons en priorité l'influence sur la synthèse des stabilisants et du réducteur: le PN, l'AO et l'oléylamine. L'acide oléique (AO) sera pris en compte même si ce paramètre n'a pas été modifié par rapport à la synthèse de référence. Nous avons vu dans la synthèse de NPs de FePt que sa concentration influençait fortement le diamètre des NPs obtenues.

Pour étudier en un minimum d'expériences l'influence de ces trois paramètres, un PE avec trois facteurs sera mis en place:

- F1: Concentration en Oléylamine : de 0.3 à 1.5 mmol soit 15 à 75 mM
- F2: Concentration en Acide Oléique : de 0.3 à 0.5 mmol soit 15 à 25 mM
- F3: Concentration en Pentadécanenitrile : de 0.3 à 0.5 mmol soit 15 à 25mM

Les intervalles de concentration des ligands (PN et AO) choisis sont ceux couramment utilisés dans la littérature pour les synthèses de FePt et FePd. Pour l'oléylamine, nous nous sommes basés sur les quantités couramment utilisées dans la littérature pour les ligands (limites inférieures) et pour les réducteurs (limites supérieures). Dans ces synthèses, les quantités de fer (1 mmol) et du Pd (0.5 mmol) sont fixes, l'ensemble du protocole a déjà été décrit (Figure 1) et est détaillé en annexe 2.

Pour un nombre d'expériences raisonnable (environ 10) nous avons le choix entre un PE avec 3 facteurs à 2 niveaux où les interactions sont prises en compte, ou bien un PE avec 3 facteurs à 3 niveaux sans interaction. D'après le plan d'expérience réalisé en 2006 par M. Protière pour la synthèse de nanocristaux de CdSe¹⁰, il semble qu'un PE comprenant 3 niveaux par paramètre soit nécessaire pour une bonne interprétation des résultats. Nous avons donc retenu le PE à trois niveaux sans interaction entre les facteurs. Cette hypothèse sera discutée et validée dans la partie concernant l'interprétation des résultats (§V.1).

III.2. Choix de la table

Le plan d'expérience choisi contient trois paramètres à trois niveaux et aucune interaction, l'écriture du modèle du PE est donnée par l'Équation 1-a. Y représente la réponse, elle varie avec chaque facteur F1, F2 et F3 et I correspond « au reste du système » qui est constant. Ainsi pour chaque réponse étudiée, on peut écrire une équation matricielle (Équation 1-b ; Annexe 4 & 5) avec M1, M2 et M3 les matrices réponses dont on déterminera les coefficients (par l'exploitation du PE) ; et X1, X2 et X3 les matrices représentant les 3 facteurs étudiés (une colonne, le nombre de ligne correspond au nombre de niveaux).

Équation 1 :

(a) $y = I + F1 + F2 + F3$

(b) $y = I + M1 X1 + M2 X2 + M3 X3$

Les tables de Taguchi sont notées suivant la nomenclature $L_T(n^c)$ avec n, T, c explicités et déterminés ci-dessous. Pour trouver la table répondant à ce modèle, plusieurs grandeurs doivent être définies:

- Nombre de niveaux par facteur : **n=3**.
- PPCM (plus petit commun multiple) de notre table qui établira le nombre minimum de ligne de la table. Il y a trois facteurs à trois niveaux chacun, donc le PPCM = $3 * 3 = 9$. La table comportera au moins 9 lignes : **T>9**.
- DDL (degré de liberté) qui doit être inférieur au nombre de lignes minimum (DDL<9). Le DDL prend en compte le nombre de niveaux (N1, N2, N3) de chaque facteur (F1, F2, F3); mais aussi les interactions que l'on veut étudier. Un facteur F avec N=3 niveaux présente un DDL de N-1=2. Puisque les interactions sont négligées dans notre cas ; le DDL du système entier est donc de 6 (DDL = (N1 - 1) + (N2 - 1) + (N3 - 1)).
- Nombre c supérieur au nombre de facteurs, c'est-à-dire **c>3**.

On déterminera c et T en sélectionnant parmi les tables qui existent celles qui satisferont tous les critères. Dans notre cas, T=9 et c=4 ; la table de Taguchi qu'il faut utiliser est la **table $L_9(3^4)$** reporté dans le Tableau 2.

essai	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tableau 2 : Table de Taguchi $L_9(3^4)$. En l'absence d'interaction, seule les colonnes A, B et D sont utilisées pour les facteurs 1, 2 et 3 respectivement.

III.3. Déroulement des essais

Pour que le PE soit exploitable, il faut impérativement que tous les autres facteurs, c'est à dire les paramètres autres que ceux testés, soient identiques dans tous les essais^b. C'est pourquoi les 9 essais ont été réalisés par la même personne, sur le même montage, dans les mêmes conditions et dans un intervalle de deux mois. Pour éviter toute contamination, aucune autre synthèse n'a été réalisée sur ce montage en parallèle avec ces expériences. La mise en œuvre de ce PE s'est inscrite dans le stage IUT d'Achraf Iallaten sous l'encadrement d'A. Delattre et P. Reiss, c'est donc lui qui a réalisé ces neuf essais et qui a effectué les caractérisations de DRX et MEB.

Seules les quantités d'acide oléique, de pentadécanenitrile, et d'oléylamine varient entre les 9 essais du plan d'expérience, les niveaux pour chaque essai étant donnés par la table. Les quantités de réactif pour chaque niveau de chaque facteur sont reportées dans le Tableau 3.

facteur	F1 : oléylamine		F2 : acide oléique		F3 :Pnitrile	
	mmol	mM	mmol	mM	mmol	mM
n1	0,5	25	0,3	15	0,3	15
n2	1	50	1	50	1	50
n3	3	150	1,5	75	1,5	75

Tableau 3 : Tableau résumant les quantités (mmol) de réactifs et la concentration (mM) de chaque facteur pour leur niveau n1, n2 et n3.

Pour tous les essais réalisés, des NPs ont été obtenues, nous renseignant en cela du "bon" choix des gammes de concentrations choisies pour ce PE. Tous les paramètres de synthèse ont été vérifiés lors des manipulations pour s'assurer de la reproductibilité des expériences. A titre d'indication, les valeurs de quelques paramètres ont été reportées:

- La pression dans la rampe à vide, en moyenne de $4.3 \cdot 10^{-2}$ mbar +/- $0.6 \cdot 10^{-2}$ mbar permet de valider l'étape de purge, en s'assurant de l'absence de contamination par l'eau ou l'oxygène lors de la synthèse.
- Durée et température des différentes étapes : le démarrage du reflux à $218 \pm 7^\circ\text{C}$, homogénéisation pendant 40 minutes, descente de la température suite à l'injection de $89.6 \pm 1.2^\circ\text{C}$, et enfin le temps de réaction à 300°C de 35 minutes.
- Le suivi des variations de la couleur du milieu réactionnel dans chaque synthèse pendant la nucléation/croissance des NPs.

III.4. Caractérisation et réponses des essais

Tous les essais ont été caractérisés suivant les mêmes protocoles pour s'assurer de la validité des réponses du PE. Les techniques de caractérisation sont les mêmes que celles décrites au chapitre 2 et il ne sera détaillé ici que les informations permettant d'établir les réponses du PE. Pour chaque méthode, le résultat d'un essai est donné à titre d'exemple.

III.4.a. Caractérisations sous microscopes

La première observation des images MEB permet de vérifier la présence ou non de particules d'oxyde de fer. Le contraste chimique et la forme des particules d'oxyde de fer permettent de les différencier

^b Dans ce cas, un essai est une synthèse réalisée dans les conditions opératoires standards avec les concentrations en oléylamine (F1), AO(F2) et PN (F3) comme indiquées par le PE.

aisément des NPs de FePd. Sur l'image de l'échantillon Essai 6 non trié en taille (Figure 3-a), les particules d'oxyde de fer sont triangulaires ou rectangulaires et beaucoup plus claires. Les particules de FePd présentent une forme plus sphérique et apparaissent plus sombre. Dans l'échantillon brut, il y a des particules d'oxyde de fer et de FePd, mais après le tri en taille (Figure 3-b), les particules d'oxyde de fer ne sont plus présentes : le tri en taille est validé. Sur une image MEB de l'échantillon trié en taille, un traitement statistique a été effectué sur une centaine de NPs pour en déterminer la taille moyenne et la dispersion en taille (comme au chapitre 2 §II.1.b). **<D> pour le diamètre moyen** constituent une réponse du plan d'expérience.

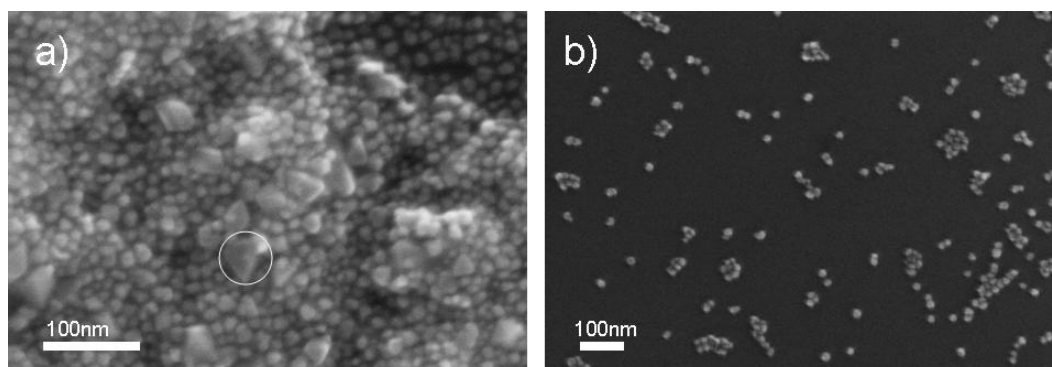


Figure 3: Image MEB de (a) Essai 6 et (b) Essai 6-trié correspondant aux particules issues de l'essai 6 après synthèse et après le tri en taille. Le cercle dans l'image (a) montre une NP d'oxyde de fer triangulaire.

La microscopie électronique en transmission a été utilisée d'une part pour valider les distributions de taille des NPs obtenues par MEB et d'autre part pour vérifier à haute résolution la cristallinité des NPs (mono- ou polycristallines). Des images MEB et TEM représentatives sont présentées Figure 4 pour toutes les synthèses.

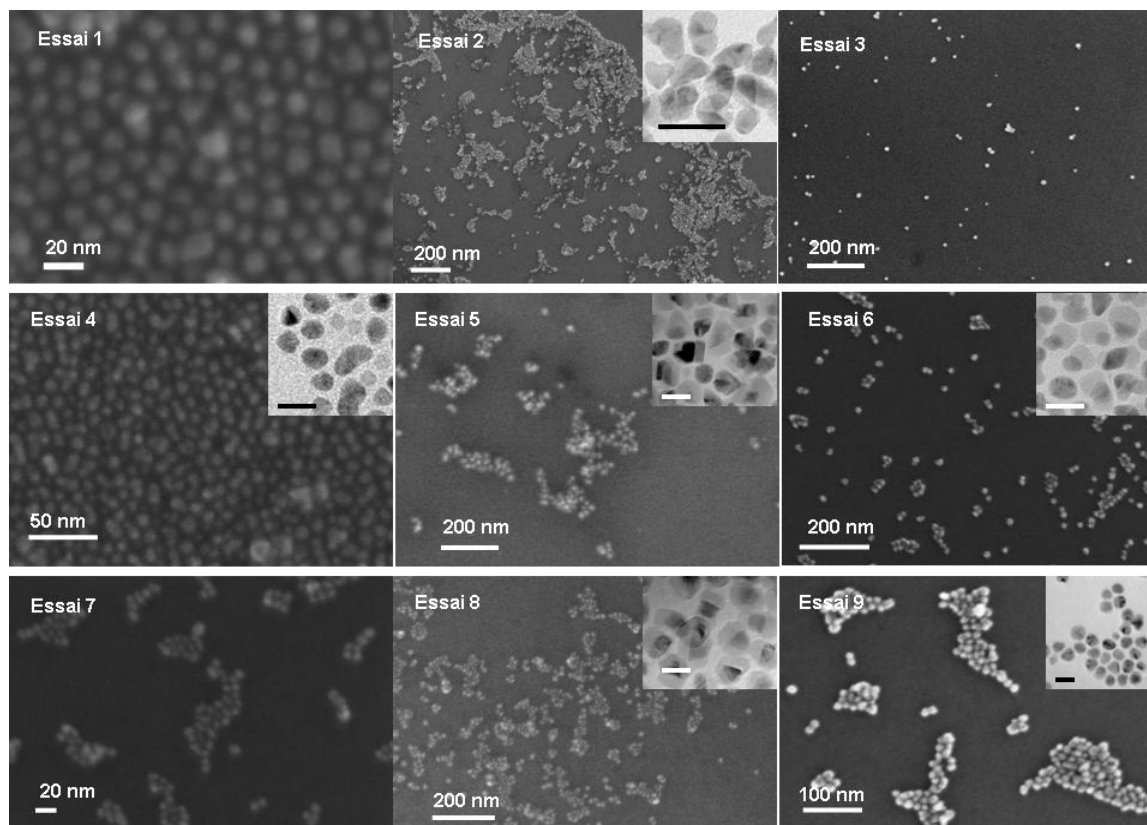


Figure 4: Images MEB et en insert les images TEM (échelle de 20nm) de tous les essais après le tri en taille.

III.4.b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le paramètre de maille des NPs de FePd et la taille des cristallites sont déduits en analysant la position et la largeur à mi hauteur des pics de Bragg. Les paramètres **a** pour le paramètre de maille et **D_{Scherrer}** pour la taille des cristallites constituent deux réponses au plan d'expérience. Comme nous l'avons montré au chapitre 1, le paramètre de maille est corrélé directement au pourcentage en fer de l'alliage. La loi de Végard pour le FePd engendre beaucoup plus d'incertitude que celle du FePt (du fait du moindre écart de taille entre les deux atomes de l'alliage), aussi, le pourcentage en fer déduit de « a » ne constituera pas une réponse du PE.

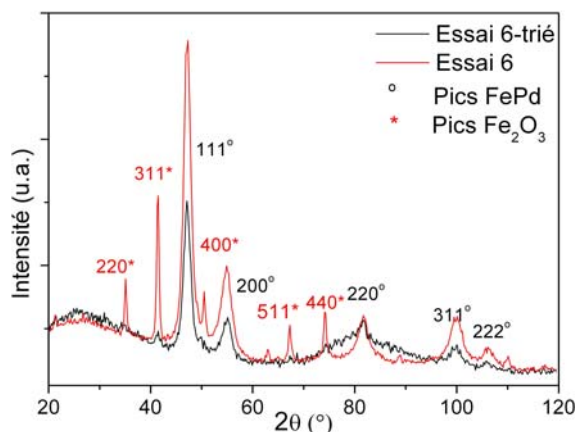


Figure 5: Diagramme DRX de Essai 6 et Essai 6-trié correspondant aux particules issues de l'essai 4 après synthèse (particules l'oxyde de fer et de FePd) et après le tri en taille (sans oxyde).

Les analyses sur les échantillons non triés seront effectuées pour en extraire, de manière indirecte, la quantité d'oxyde de fer formée en fin de synthèse. En effet, dans le diagramme DRX (Figure 5), les pics d'oxyde de fer sont également présents. Ils ne gênent en rien la détermination du paramètre de maille du FePd. En comparant entre eux les rapports des intensités entre la raie 311 du Fe₂O₃ et de la raie 111 du FePd, une estimation qualitative peut être effectuée quant à la quantité d'oxyde de fer formée. Ce **rapport d'intensités** $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/I_{\text{FePd}}$ constitue une autre réponse du plan d'expérience.

III.4.c. Caractérisation avec le diagramme d'énergie X (EDX)

Enfin, les analyses EDX permettent d'obtenir le pourcentage en fer de l'échantillon après normalisation (pour enlever la contribution du Si dans les pourcentages établis par le logiciel). Pour les échantillons non triés en taille, la mesure est répétée trois fois à trois endroits différents de l'échantillon. La quantité de fer mesurée correspond à la contribution du FePd et de l'oxyde de fer. Pour les échantillons triés en taille, la mesure est répétée dix fois pour établir la moyenne et l'écart type du pourcentage de fer des NPs de FePd. Avec ses analyses, nous pouvons exploiter deux réponses : **le pourcentage en fer au sein des NPs de FePd %Fe_(FePd)** et **le pourcentage en fer oxydé %Fe_(Fe₂O₃)**, obtenus en faisant la différence entre le pourcentage de fer dans l'échantillon non trié et %Fe_(FePd). Ces analyses n'ont pas été possibles pour tous les échantillons car certaines synthèses ne nous offraient pas assez de matière après le tri en taille pour effectuer une mesure correcte. Les essais ne permettant pas ces mesures resteront blancs mais n'entraîneront pas de problème dans l'exploitation du PE.

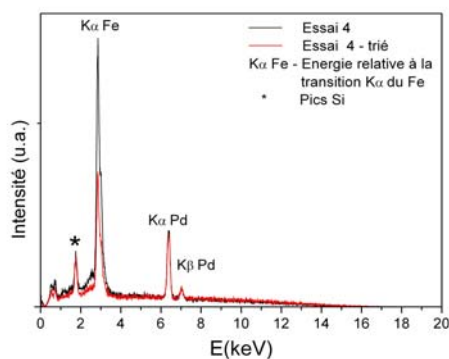


Figure 6: Diagramme EDX de Essai 4 et Essai 4-Trié correspondant aux particules issus de l'essai 4 après synthèse (particules l'oxyde de fer et de FePd) et après le tri en taille (sans oxyde).

III.4.d. Cohérence des réponses et résumé

Pour résumer, les caractérisations MEB, DRX et EDX permettent d'obtenir 6 réponses exploitables pour l'analyse du PE. Ces 6 réponses se corrélient deux par deux (Tableau 4) et nous devons en principe observer les mêmes tendances entre deux réponses renvoyant à la même propriété physique. Les tableaux des résultats (non reportés) de ces 9 essais constituent les données brutes qui doivent être ensuite analysées suivant la méthode des PE pour donner des informations utiles.

Information sur	Réponse du PE	Méthode
composition des NPs de FePd	pourcentage en fer des NPs de FePd (%Fe(FePd))	EDX
	paramètre de maille (a)	DRX
diamètre des NPs	diamètre moyen (<D>)	MEB
	diamètre des cristallites (D_{Scherrer})	DRX
oxyde de fer formé	pourcentage en fer oxydé (%Fe(Fe_2O_3))	EDX
	rapport d'intensités " $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/I_{\text{FePd}}$ "	DRX

Tableau 4: Corrélations entre les réponses du PE qui renseignent sur la même propriété physique du système.

IV. Résultats et analyses du Plan d'Expérience

IV.1. Calculs des écarts à la moyenne

Les données brutes concernant les 6 réponses des 9 essais du PE (Annexe 5 Tableau 1-a) vont être analysées. C'est-à-dire que pour chaque réponse, l'influence de chaque facteur va être calculée (Annexe 5 Tableau 1-b). Les déviations standards sur les mesures seront calculées à partir de l'écart type des trois mesures (Annexe 5 Tableau 1-c). Cette estimation est incomplète car ni la loi d'additivité des variances ni les erreurs sur les mesures en elle-même ne sont prises en compte.

Un seul exemple de calcul sera donné (l'influence du facteur "concentration en oléylamine" sur la réponse "paramètre de maille", IV.1.a). Les calculs de l'influence des autres facteurs sur toutes les réponses ne seront pas détaillés dans le corps du manuscrit mais présentés sous forme de graphes et commentés (IV.1.b).

IV.1.a. Exemple : calcul de l'influence du facteur 1 sur la réponse "paramètre de maille"

On calcule l'influence du facteur 1 " concentration en l'oléylamine " sur la réponse " paramètre de maille ". Le facteur 1 présente trois niveaux dans ce PE, une valeur numérique va être attribuée à chaque niveau.

Pour calculer le paramètre de maille du niveau 1 du facteur 1, on sélectionne les essais où la concentration en oléylamine (F1) correspond à 0.3mmol (n_1) (voir les chiffres rouges dans le Tableau 5 -a) : les essais 1, 2 et 3. Les paramètres de maille des essais 1, 2 et 3 sont sélectionnés dans le tableau de résultats (voir le cadre rouge dans le Tableau 5 -b). On calcule leur moyenne et l'écart type associé:

$$\begin{aligned} a(N1) &= \sum a [\text{essai} (F1, n_1)] / \text{nbs} [\text{essai} (F1, n_1)] \\ &= (a_{\text{essai1}} + a_{\text{essai2}} + a_{\text{essai3}}) / 3 \\ &= (3,8729 + 3,894 + 3,8732) / 3 \\ &= 3,8752 \text{ \AA} \\ \sigma[a(N1)] &= [((a_{\text{essai1}} - a(N1))^2 + (a_{\text{essai2}} - a(N1))^2 + (a_{\text{essai3}} - a(N1))^2) / 3]^{0,5} \\ &= [((3,8729 - 3,8752)^2 + (3,894 - 3,8752)^2 + (3,8732 - 3,8752)^2) / 3]^{0,5} \\ &= 0,0018 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous procédons de la même manière avec le niveau 2 qui correspond aux essais 4, 5 et 6 ; puis avec le niveau 3 qui correspond aux essais 7, 8 et 9.

$$\begin{aligned} a(N2) &= \sum a [\text{essai} (F1, n_2)] / \text{nbs} [\text{essai} (F1, n_2)] \\ &= (a_{\text{essai4}} + a_{\text{essai5}} + a_{\text{essai6}}) / 3 \\ &= 3,8788 \text{ \AA} \\ \sigma[a(N2)] &= 0,0006 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a(N3) &= \sum a [\text{essai} (F1, n_3)] / \text{nbs} [\text{essai} (F1, n_3)] \\ &= (a_{\text{essai7}} + a_{\text{essai8}} + a_{\text{essai9}}) / 3 \\ &= 3,8831 \text{ \AA} \\ \sigma[a(N3)] &= 0,0091 \text{ \AA} \end{aligned}$$

a) essai	A	B	D
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	3
5	2	2	1
6	2	3	2
7	3	1	2
8	3	2	3
9	3	3	1

b)	a (Å)
	3.8729
	3.8794
	3.8732
	3.8782
	3.8803
	3.8780
	3.8904
	3.8745
	3.8707

Tableau 5 : (a) table de Taguchi adaptée au PE et (b) table des réponses paramètre de maille. Les chiffres et les cadres de couleurs correspondent aux données qu'il faut utiliser pour calculer les réponses des niveaux n_1 (en rouge) n_2 (en noir) et n_3 (en bleu) du facteur 1 (colonne A).

Les conventions retenues par la méthode des PE prévoient que les résultats soient présentés sous forme de **graphe des effets moyens** (Figure 7 ; c'est à dire un graphe des écarts à la moyenne). Les calculs précédents sont donc centrés autour de la moyenne sur les neuf essais du paramètre de maille. Rappelons que l'erreur d'une mesure du paramètre de maille par DRX est estimée à 0,0005 Å. Cette valeur est à comparer aux écarts types calculés pour chaque niveau.

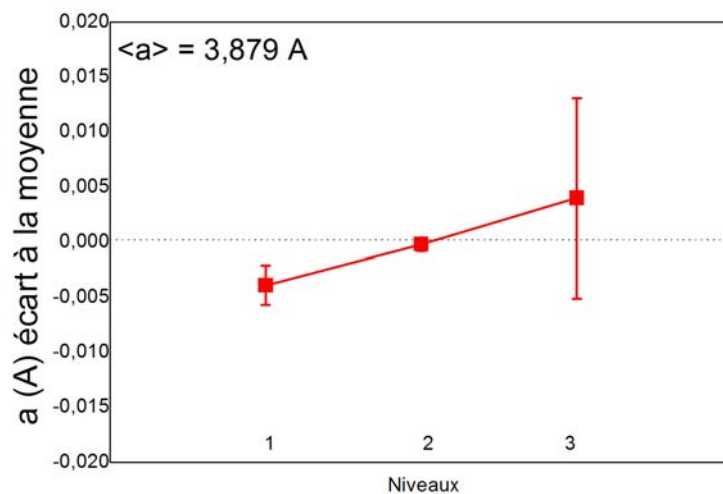


Figure 7: Graphe des effets moyens du facteur F1 (oléylamine) sur la réponse paramètre de maille « a ». La moyenne du paramètre de maille sur les 9 essais est de 3.8790Å.

IV.1.b. Graphes des effets moyens de tous les résultats

Les calculs réalisés suivant la méthode décrite dans l'exemple sont généralisés aux trois facteurs (F1, F2 et F3) pour les 6 réponses du PE. Les graphes des effets moyens de chaque réponse sont présentés en Figure 8. Les analyses et interprétations des résultats seront basées sur les graphes en déterminant pour chaque réponse le(s) facteur(s) ayant le plus d'influence et le(s) facteur(s) qui n'en n'ont pas. A titre d'exemple, le PN n'a aucune influence sur la taille des NPs : la variation entre les niveaux n1, n2 et n3 du PN pour la réponse diamètre moyen $\langle D \rangle$ est insignifiante par rapport à celle de AO (Figure 8-f). Le facteur influençant le plus fortement le diamètre des NPs de FePd est AO.

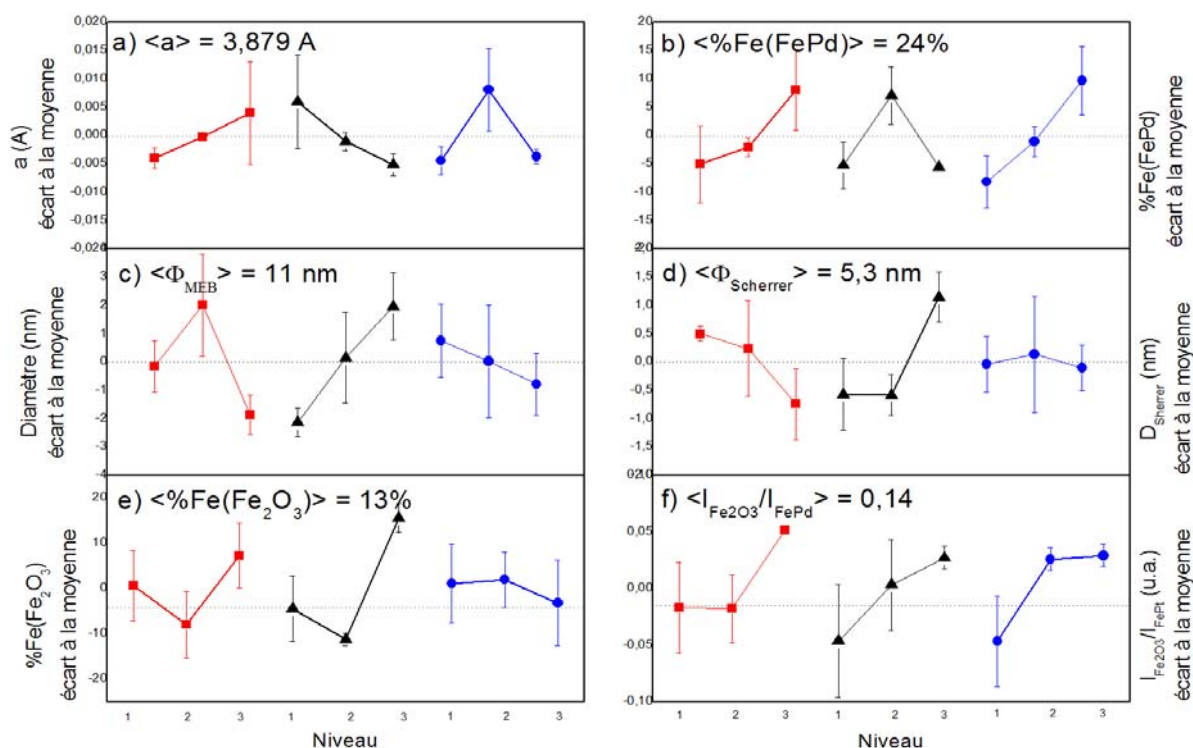


Figure 8: Graphes des effets moyens : influence des facteurs F1 (oléylamine, carré rouge), F2 (AO, triangle noir) et F3 (PN, rond bleu) sur les réponses (a) paramètre de maille « a », (b) pourcentage en fer des NPs FePt « $\%Fe(FePd)$ », (c) diamètre moyen « $\langle D \rangle$ », (d) diamètre des cristallites « $D_{Scherrer}$ », (e) pourcentage en fer de l'oxyde « $\%Fe(Fe_2O_3)$ », (f) rapport d'intensités « $I_{Fe_2O_3}/I_{FePd}$ ».

Les réponses sont corrélées deux par deux (Tableau 4) ce que l'interprétation des résultats devra prendre en compte. Cependant, seules les tendances entre deux paramètres décrivant une même propriété pourront être comparées car les grandeurs mesurées sont différentes. On se réservera la possibilité de ne pas conclure s'il y a contradiction. Par exemple, si on se concentre sur l'influence de l'oléylamine (F1) sur le pourcentage de fer dans les NPs de FePd, les deux réponses paramètre de maille « a » (une augmentation de a correspond à une baisse du $\%Fe$ dans l'alliage) et pourcentage en fer par EDX des NPs de FePd « $\%Fe(FePd)$ » sont contradictoires (Figure 8 - graph a et b, courbes carrés rouges).

Pour mettre en perspective l'interprétation des résultats, nous proposons un tableau récapitulatif des influences dominantes de chaque facteur sur les réponses (Tableau 6).

Information sur	%Fe dans NPs FePd		Diamètre NPs		Quantité d'oxyde de fer	
Réponses	a	%Fe _(FePd)	<D>	«D _{Scherrer} »	%Fe _(Fe₂O₃)	I _{Fe₂O₃} /I _{FePd}
Facteur 1	↗	↗	n1↗n2↘n3	↘	n1↘n2↗n3	n1↔n2↗n3
Oléylamine	indéterminé		augmentation sur n1-2		stable sur n1-n2	
Facteur 2	↘	↗ sur n1-n2	↗	↗	↗	↗
Acide Oléique	augmentation %Fe		augmentation D		augmentation de l'oxyde	
Facteur 3	?	↗	↔	↔	↔	↗
Pentadécanenitrile	augmentation %Fe		pas d'influence		pas d'influence	

Tableau 6 : Influence de l'augmentation de la concentration de chaque facteur sur les réponses du PE.
Corrélations issues des graphes des effets moyens de la Figure 8

Le niveau 3 de l'AO qui n'est pas cohérent entre les réponses « a » et « %Fe_(FePd) » peut être très simplement expliqué par les calculs. Si l'on reprend les données, le niveau 3 pour l'AO est calculé à partir des essais 3, 6 et 9. Contrairement au paramètre de maille « a », les réponses de « %Fe_(FePd) » n'existent que pour l'essai 6. Le point n3 du facteur 2 (AO) de la réponse « %Fe_(FePd) » n'est donc pas pertinent. Dans ce cas précis, on ne prendra compte que des points n1 et n2 pour conclure. On remarquera que les résultats sont cohérents avec la réponse du paramètre de maille « a » : l'augmentation de la concentration en AO lors de la synthèse favorise l'incorporation du fer dans la NP et la composition de celle-ci se rapproche de Fe₅₀Pd₅₀.

IV.2. Interprétation des résultats

L'interprétation des résultats est une étape délicate et déterminante dans la conduite du PE. Il s'agit dans un premier temps de comprendre l'influence de chaque facteur étudié dans la synthèse sur les réponses. **Cette partie nous permettra de dégager les mécanismes de la synthèse et les facteurs ayant le plus d'influence. Dans un deuxième temps (§V) le modèle matriciel sera utilisé pour optimiser les paramètres de synthèse en fonction des objectifs fixés.**

IV.2.a. AO et PN, à chacun son rôle

D'après les résultats obtenus, l'AO et le PN ont un rôle similaire dans l'intégration du fer dans les NPs de FePd ; mais le PN n'a aucun rôle sur la formation de l'oxyde de fer ou sur le diamètre des NPs. Ces premiers résultats semblent cohérents avec l'hypothèse selon laquelle le PN est le ligand spécifique du Pd. Si les particules de FePd formées n'ont pas une bonne homogénéité radiale, alors le diamètre des NPs sera régulé par le ligand (l'AO) de l'espèce en surface des NPs (Fe).

L'AO influence aussi la formation d'oxyde de fer en fin de réaction car sa présence facilite la stabilisation des particules d'oxydes. Dans la mesure où la formation d'oxyde de fer relève d'une seconde réaction et de mécanisme réactionnel différent, les données sur l'oxyde de fer seront indicatives et non commentées. Il semble qu'un compromis devra donc être trouvé entre le contrôle du pourcentage de fer dans les NPs de FePd et la formation d'oxyde de fer.

IV.2.b. L'oléylamine, « effet non linéaire » pour n₃

Dans les PE, on considère que la réponse d'un paramètre sur les différents niveaux étudiés est linéaire. Le choix des trois niveaux dans ce PE permet de valider cette hypothèse de linéarité des

effets. D'où l'utilisation du terme « effet non linéaire » pour décrire le comportement observé de l'oléylamine à forte concentration (n_3).

Sur l'ensemble des réponses étudiées pour le facteur oléylamine, une forte variation est observée pour le niveau 3. Nous considérons donc que des effets non linéaires apparaissent pour une grande concentration en oléylamine dans le milieu réactionnel. Le niveau 3 est donc écarté des discussions et l'influence de l'oléylamine sera interprétée dans la seule gamme de concentration de 15 à 50mM (correspondant aux niveaux 1 et 2).

La concentration en oléylamine dans le milieu réactionnel influe sur le diamètre des NPs mais nous ne pouvons pas conclure quant au rôle de l'oléylamine sur l'intégration du fer dans les NPs de FePd.

En effet, l'oléylamine est utilisée dans cette synthèse comme réducteur du Pd (du $Pd^{II}(acac)_2$ vers Pd^0). Ceci n'exclut pas son rôle de stabilisateur du Pd. L'interaction amine-Pd est plus faible que celle nitrile-Pd, mais les concentrations mises en jeu peuvent déplacer l'équilibre chimique vers l'amine (notamment dans les essais où F1 est au niveau n_3).

V. Expériences complémentaires

L'analyse des résultats du PE a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres étudiés dans la synthèse de NPs de FePd : c'est-à-dire de déterminer les rôles de l'oléylamine, l'AO et le PN sur la composition de l'alliage, sur le diamètre des NPs et sur la quantité d'oxyde de fer formé.

V.1. Validation du PE par des essais complémentaires

Tout PE doit être validé par des essais complémentaires. Grâce au modèle matriciel du système qui a été calculé avec les résultats du PE, il est possible de calculer les paramètres optimaux (c'est-à-dire les niveaux pour chaque facteur). L'objectif est d'obtenir les réponses suivantes : une composition de $Fe_{50}Pd_{50}$. Les calculs suggèrent d'utiliser F1 au niveau 2 (oléylamine à 25mM), F2 au niveau 1 (AO à 15mM) et F3 au niveau 1 (PN à 15mM). Dans la mesure où le PN a beaucoup d'influence sur la composition de l'alliage et peu sur les autres paramètres, nous avons fait deux essais complémentaires où le PN prendra les niveaux 1 et 2. D'après les calculs (Tableau 7), le niveau 1 serait plus adapté.

Essai/réponses	a	%Fe _(FePd)	<D>	D _{Scherrer}	%Fe _(Fe2O3)	I _{Fe2O3} /I _{FePd}
PE211 : calculs	3,8805	17,7	11,6	4,9	1,0	0,29
PE211 : essai	3,8678	35,3	6,2(9%)	3,6	1,3	0,37
PE212 : calculs	3,8930	24,8	11,0	5,1	1,9	0,10
PE212 : essai	3,8866	-	7,6(10%)	4,3	-	0,15

Tableau 7 : Calculs des réponses données par le modèle du PE pour des essais non réalisés dans le PE et confrontation avec les réponses expérimentales pour PE211 et PE212

Les deux essais/synthèses PE211 (correspondant à F1 à n_2 , à F2 à n_1 et F3 à n_1) et PE212 (F1 à n_2 , à F2 à n_1 et F3 à n_2) ont été réalisées suivant le même protocole et caractérisées de la même manière que les essais/synthèses du PE pour. Les 6 réponses expérimentales rassemblées dans le Tableau 7 sont en accord avec le modèle établi par le PE.

Le principal objectif était d'obtenir des NPs de FePd proches de la stœchiométrie et dans ce sens, la synthèse PE211 présente le meilleur résultat : paramètre de maille de 3,8678 Å et pourcentage en fer dans le FePd de 35%. Le paramètre de maille suggère que les NPs obtenues sont plus homogènes. Cependant les analyses HRTEM (Figure 9) montrent la présence (comme pour les autres synthèses)

d'une structure hétérogène « pseudo » cœur/coquille bien que le pourcentage en fer dans le cœur cristallisé soit bien supérieur à celui obtenu dans toutes les autres synthèses.

Dans la mesure où une étape de recuit est obligatoire pour obtenir la phase d'intérêt magnétique, on peut s'attendre à une migration du fer au sein de chaque NP qui permette leur homogénéisation¹¹.

Le deuxième objectif de ce PE concernait l'oxyde de fer formé en fin de synthèse, le fer étant maintenant intégré aux NPs de FePd, la quantité d'oxyde formé est minime (réponse %Fe_(F2O3)).

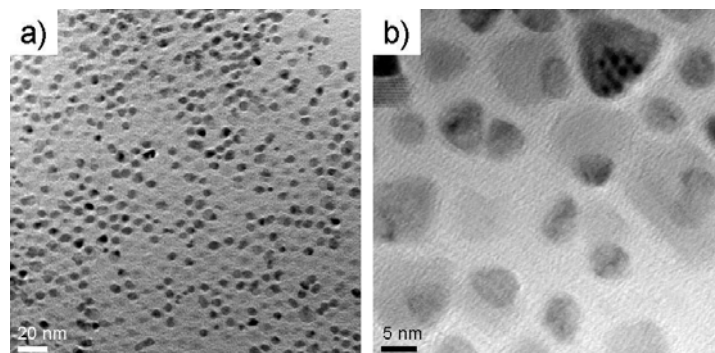


Figure 9: TEM et HRTEM de PE221. Le diamètre des NPs est de 6,2+/-0.6nm

V.1. Etait-ce légitime de négliger les interactions?

Cette question doit être posée sur deux plans: Est-il légitime de négliger la compétition entre les couple l'oléylamine-Pd et PN-Pd ? Est-il légitime de négliger les interactions entre les facteurs 1 et 3 dans le PE ? La réponse à la première question a déjà été abordée et il semble que le « oui » s'impose en-deçà d'une concentration critique comprise entre les niveaux n2 et n3 de l'oléylamine. Nous avons également négligé les interactions entre les facteurs 1 et 2 alors que la littérature rapporte que l'eau formée peut parasiter la synthèse. Est-ce que ces deux hypothèses sont légitimes ?

Le PE peut apporter une réponse mathématique à cette question, et pour cela, il faut revenir au modèle du PE choisi et comprendre en quoi une ou plusieurs interactions le modifient. Le modèle de ce PE choisi est $y = I + F1 + F2 + F3$ (Équation 1) et la table $L_9(3^4)$ est adaptée à ce système de 6 DDL (§II.2). Si on introduit une (respectivement deux) interaction(s), le modèle devient $y = I + F1 + F2 + F3 + F1F3$ (respectivement $y = I + F1 + F2 + F3 + F1F3 + F1F2$). Le DDL de ces systèmes est augmenté et les tables associées à ces modèles contiennent maintenant un nombre exorbitant (une trentaine) d'expérience à réaliser.

Quelle erreur avons-nous commis en utilisant la table $L_9(3^4)$ s'il existe effectivement une interaction entre F1 et F3 ? Les réponses observées pour F2 (AO) correspondraient alors à une convolution entre les réponses réelles du F2 et l'interaction à l'ordre 1 de F1F3 : **F2(observé)=F2(réel)+F1F3**. A partir des données acquises (sur un PE sans interaction) il est toujours possible de déterminer les coefficients associés aux matrices d'interactions F1F2 et F1F3. Il est donc possible de comparer les réponses expérimentales avec celles calculées par chaque modèle (sans interaction, avec une interaction F1F2, avec l'autre interaction F1F3 et avec les deux interactions F1F2+F1F3). Les résultats sont présentés à la Figure 10 sous forme de graphe et les calculs sont reportés en annexe 5.

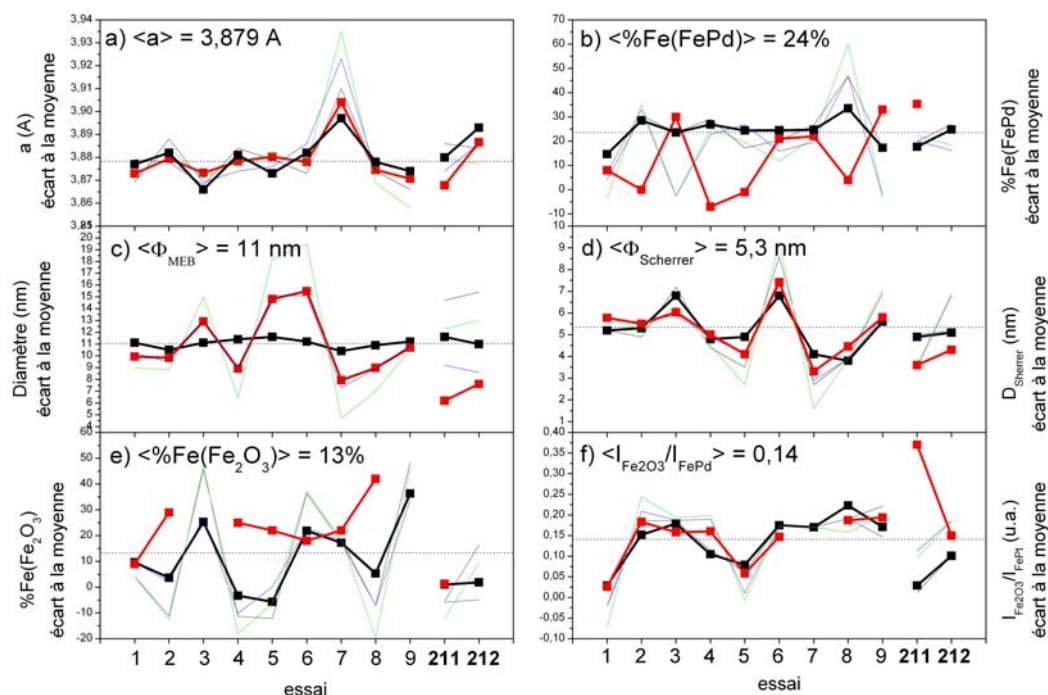


Figure 10 : Etude des interactions F1F2 et F1F3 : confrontation des modèles sans interaction (Carré noir gras, $y = I + F1 + F2 + F3$) et avec une interaction (bleu, $y = I + F1 + F2 + F3 + F1F2$; noir, $y = I + F1 + F2 + F3 + F1F3$) et avec les deux interactions (vert, $y = I + F1 + F2 + F3 + F1F2 + F1F3$) aux réponses expérimentales des essais (carré rouge gras)

Nous remarquons les réponses issues des mesures DRX (a , D_{Scherrer} , $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/I_{\text{FePd}}$) sont très bien représentées par les modèles. Même si le modèle sans interaction reproduit le mieux les résultats expérimentaux, les autres modèles suivent globalement les tendances observées.

Les tendances des mesures MEB sont correctement représentées par les modèles avec une interaction alors que celui sans interaction ne tient compte d'aucune variation.

Les quatre modèles calculés ne rendent pas compte des réponses issues de EDX. Ces observations mettent en avant une remarque précédemment effectuée lors de l'interprétation des résultats (§IV.2) : l'absence d'homogénéité radiales dans les NPs. La présence de structures hétérogènes (cœur/coquille ou plus complexe) ferait diverger les caractérisations qui vont prendre en compte soit tout l'échantillon (EDX) soit une partie de celui-ci (DRX- cœur cristallisée). Dès lors, les caractérisations du cœur des NPs sont très bien représentées par le modèle tandis que les croissances de coques riches en fer ne sont absolument prises en compte.

Il semble vraiment délicat de conclure quant à la pertinence de l'hypothèse utilisée pour le PE concernant les interactions. Ces études ne prennent pas correctement en compte les effets des alias ni l'observation que nous avons faite sur la non linéarité du niveau 3 de l'oléylamine (correspondant aux essais 7 à 9).

Cette étude sur les interactions nous permet de confirmer la difficulté que nous avons précédemment mise en évidence et que nous n'étions pas en mesure de prendre en compte lors de l'élaboration du PE : l'hétérogénéité des NPs.

V.2. Conclusion sur le PE

Après quelques synthèses préliminaires pour déterminer les conditions expérimentales appropriées, un PE a été mis en place pour comprendre et optimiser trois paramètres de la synthèse de FePd. Ce travail a été effectué dans le but d'obtenir des NPs de FePd proches de la stœchiométrie ($\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ à $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$) tout en limitant la formation d'oxyde de fer.

Le choix des paramètres et de la table dans ce PE a été correct puisque tous les essais ont permis de synthétiser des NPs. Le choix des trois niveaux pour chaque facteur s'est révélé crucial dans la réussite de ce PE puisque son analyse a montré que le niveau 3 du facteur 1 présentait une réponse non linéaire.

L'analyse a permis de discriminer les rôles de l'oléylamine, de l'AO et du PN sur la composition de l'alliage et sur le diamètre des NPs. Les influences de chaque facteur ont été mises en évidence et discutées par rapport à la physique des phénomènes de nucléation/croissance des synthèses des NPs.

L'analyse du PE a aboutie à la détermination des niveaux optimaux pour chaque facteur. Enfin, les synthèses complémentaires réalisées sur la base de ces calculs ont permis d'aboutir à un protocole de synthèse des NPs de FePd (oléylamine à 0,5 mmol, AO à 0,5 mmol et PN à 0.3 mmol). Il permet d'obtenir des NPs de **6,2+/-0.6 nm avec une composition d'environ $\text{Fe}_{35}\text{Pd}_{65}$** (l'erreur est de +/- 5%).

L'étude superficielle de l'hypothèse d'absence d'interactions a montré les limites du PE. Nous sommes convaincus que celles-ci sont négligeables dans les gammes de concentration 15 à 25 mM.

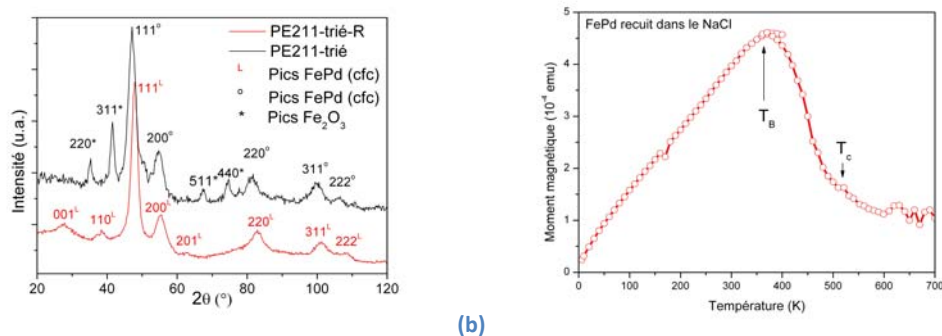
Cette étude de la synthèse via le PE a permis de montrer les limites de cette méthode : l'hétérogénéité des NPs aurait dû être prise en compte pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats.

VI. Recuit des NPs et Conclusion

VI.1. Recuit des NPs de FePd dans le sel

Pour que ces synthèses prennent leur place dans les objectifs de cette thèse, les NPs de FePd doivent passer avec succès le changement de phase pour obtenir la phase $L1_0$. Le protocole mis en place pendant la thèse pour le FePt (chapitre 5) a été appliqué aux NPs de FePd avec succès. Les NPs de FePd sont recuites dans une matrice de sel (ratio massique FePd:NaCl de 400 :1) à 500°C pendant 5h. Les paramètres du recuit utilisés n'ont pas encore été optimisés : on a transposé les températures de recuits utilisés dans les couches minces au système des NPs¹². Elle a donc été abaissée de 200°C par rapport à celle du FePt (soit 500°C au lieu de 700°C).

Les NPs ayant subi ce traitement à haute température présentent sans ambiguïté la phase $L1_0$. Le traitement du spectre de diffraction sur poudre (Figure 11-a) permet de déterminer le paramètre d'ordre qui est $S=0,8$ et de valider la composition de l'alliage à $Fe_{40}Pd_{60}$. Les mesures magnétiques des NPs dans le sel (Figure 11-b) présentent une température de blocage de 350K et les cycles d'hystérésis ouverts à température ambiante. L'analyse des images TEM après re-dispersion des NPs dans l'eau (protocole chapitre 6) permet de déterminer leur diamètre moyen de 6 ± 2 nm (Figure 12) et de valider l'absence de coalescence des NPs de FePd pendant le recuit. On remarquera que le traitement à haute température a homogénéisé les NPs et qu'elles sont maintenant sphériques.



(a) (b)
Figure 11: (a) Diffractogramme sur poudre, (b) mesure magnétique ZFC-FC.

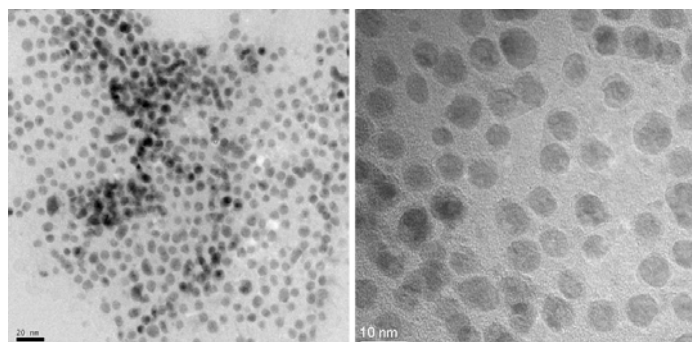


Figure 12 : Image TEM des NPs de FePd après recuit à 500°C pendant 5h dans une matrice de sel. Le diamètre moyen est de 6 nm.

VI.2. Conclusion

La synthèse de NPs de FePd avec l'oléylamine en tant que réducteur et avec le PN en tant que ligand du Pd a permis d'obtenir des NPs de FePd cœur/coquille présentant une composition globale proche de la stœchiométrie (de 40 à 50% de fer). L'optimisation des paramètres de synthèse par un PE s'est révélée être rapide et efficace aussi bien pour comprendre les mécanismes de la synthèse que pour trouver le protocole répondant à nos critères.

La possibilité d'obtenir des NPs de FePd $L1_0$ nous a confirmé que :

- Il est possible d'obtenir des NPs d'alliage ordonné de diamètre d'une dizaine de nanomètre (démonstration possible s'il n'y a pas de coalescence, comme ici)
- La composition des NPs est entre 40% et 50% de fer.
- Le fer (de la structure hétérogène) est disponible pour migrer au cœur de la NPs et former un alliage FePd homogène.
- La température de recuit de l'alliage de FePd qui permet d'obtenir la phase $L1_0$ est de 200°C en deçà de celle du FePt.

Les perspectives de cette étude sont très intéressantes aussi bien du point de vue de l'utilisation de PE pour la synthèse de NPs par voie chimique que pour conforter la généralisation de la méthode de recuit dans le sel, et ceci même pour des structures hétérogènes.

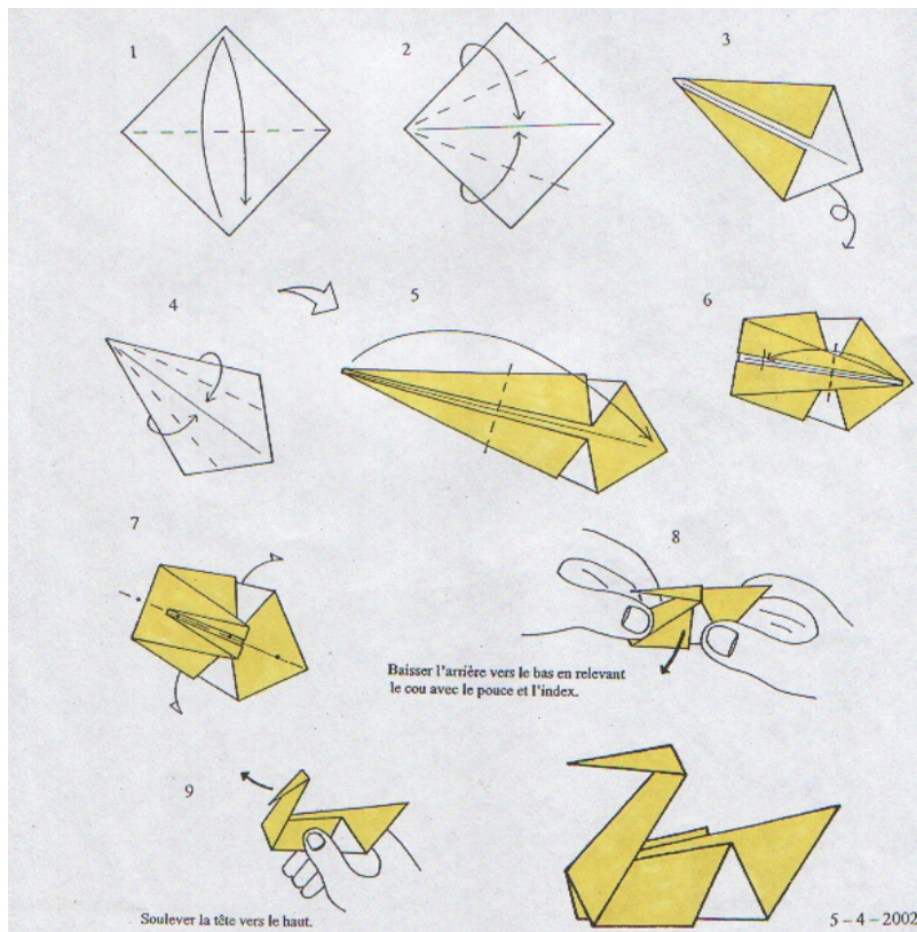
L'étude du FePd se positionne comme une alternative au FePt. En effet, ce matériau aux propriétés « presque » comparables est moins cher et présente une température de recuit pour obtenir la phase $L1_0$ bien inférieure à celle du FePt. La synthèse des NPs de FePd a été mise au point en fin de thèse, aussi le recuit dans le sel a été réalisé une fois le protocole étudié et optimisé avec le FePt (chapitre 5). Le résultat est présenté dans ce chapitre, par avance, pour valider la composition des NPs et conclure correctement sur cet alliage. La suite du manuscrit (Partie 2) sera exclusivement consacrée au système FePt.

VII. Bibliographie

- ¹ Pillet, M., Les plans d'expériences par la méthode Taguchi. *Les éditions d'organisation* Paris **1997**
- ² Nguyen, H. L.; Howard, L. E. M.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Ross, I. M.; Serres, A.; Burckstummer, H.; Evans, J. S. O., Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (48), 5136-5143.
- ³ Kang S.; Jia S.; Nikles D.E; Harrell J.W., Synthesis and phase transition of self-assembled FePd and FePdPt nanoparticles *Jour. App. Phys* **2004**, 95 (11) 6744-6746
- ⁴ Hou, Y. L.; Kondoh, H.; Kogure, T.; Ohta, T., Preparation and characterization of monodisperse FePd nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, (24), 5149-5152.
- ⁵ Hou Y.; Kondoh H.; Ohta T., Size-controlled sthesis and magnetic studies of Monodisperse FePd nanoparticles, *J. Nanoscience and nanotechnologies* **2009**, 9, 202-208
- ⁶ Sun, S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, **2000**, 287, 1989
- ⁷ Chen M.; Nikles D.E.; Systhesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91(10) 8477-8479.
- ⁸ Mazumder, V.; Sun, S. H., Oléylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (13), 4588.
- ⁹ Monnier, V.; Delalande, M.; Bayle-Guillemaud, P.; Samson, Y.; Reiss, P., Synthesis of homogeneous FePt nanopartictes using a nitrite ligand. *Small* **2008**, 4, (8), 1139-1142.
- ¹⁰ Protière, M., Synthèses de nanocristaux fluorescent de semi-conducteur II VI et II V, augmentation de l'échelle de synthèse. *Thèse soutenue à Grenoble* **2007**, chap2, 2. (<http://tel-archive-ouvertes.fr/tel-0044126>)
- ¹¹ Delalande M., Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt, **2007**, *Thèse soutenue à Grenoble* (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00371313/en/>)
- ¹² Hirotsu Y, Sato K. *Growth and atomic ordering of hard magnetic L1(0)-FePt, FePd and CoPt alloy nanoparticles studied by transmission electron microscopy: alloy system and particle size dependence* JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH **2005** 6, 3, 236-244

Partie 2

Changement de phase



Origami d'oiseau : méthode.

Chapitre 4

Nanoparticules de FePt, FePd: Applications et transformation vers la phase $L1_0$

Nous avons présenté en première partie les propriétés structurales et magnétiques des alliages $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ et $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$, et expliqué le comportement d'une assemblée de nanoparticules (NPs) magnétiques dans le chapitre 1. Nous avons aussi montré que l'ensemble des protocoles de synthèse chimique aujourd'hui proposés ne permettent pas d'obtenir des nanoparticules chimiquement ordonnées (phase $L1_0$).

Après avoir introduit, de manière non exhaustive, les enjeux fondamentaux et les applications liées aux NPs magnétiques, nous détaillerons les techniques mises en place par la communauté scientifique pour répondre au problème du changement de phase sans coalescence des NPs de FePt. En effet, la transformation de phase des NPs post-synthèse présente un grand intérêt scientifique :

- Réussir le changement de phase solide-solide au sein d'un aussi petit volume sans perdre les propriétés initiales de forme et de taille représente un défi pratique, mais pose aussi des questions fondamentales, comme par exemple la stabilité thermodynamique de la phase ordonnée aux très petites dimensions des NPs.
- La possibilité d'étudier les propriétés magnétiques d'une assemblée de « macro-spins » de très fortes anisotropies magnétiques ouvre un vaste champ d'étude, séduisant sur le plan fondamental, et certainement d'un grand intérêt appliqué.

I. Sommaire

I.	Sommaire	86
II.	Les enjeux fondamentaux	88
II.1.	Magnétisme.....	88
II.2.	Manipulation des NPs magnétiques.....	88
II.2.a.	Auto-organisation des nano-aimants.....	88
II.2.b.	Nano-aimants en solutions colloïdales stables	90
III.	Applications des nanoparticules pour des média magnétiques	91
III.1.	Disques durs	91
III.2.	Evolution des performances des disques durs.....	92
III.2.a.	Historique des têtes de lecture	92
III.2.b.	Limitations imposées par le superparamagnétisme	93
III.3.	Solutions pour l'avenir	94
III.3.a.	Les média à enregistrement perpendiculaire	94
III.3.b.	L'enregistrement thermiquement assisté.....	95
III.3.c.	Les média discrets	95
III.4.	Conclusion sur les média magnétiques	96
IV.	Applications pour la biologie.....	97
IV.1.	Biocompatibilité	97
IV.1.a.	Biocompatibilité	97
IV.1.b.	Greffage spécifique	97
IV.2.	Diriger les NPs avec un champ	98
IV.2.a.	Séparation magnétique	98
IV.2.b.	Vectorisation de médicaments (délivrance ciblée).....	98
IV.3.	L'hyperthermie magnétique.....	98
IV.4.	Agent de contraste en IRM.....	99

IV.5.	Conclusion	100
V.	Voies explorées vers l'obtention de nanoparticules de fortes anisotropies magnétiques.....	100
V.1.	Synthèses chimiques à très haute température (>300°C).....	100
V.2.	Diminution de la température de transition vers la phase L1 ₀	101
V.2.a.	Alliage ternaire (FePt) _x M _{1-x} (M = Au, Ag, Pb ...)	101
V.2.b.	Irradiation par des ions légers.....	102
V.3.	Séparation physique des particules par un matériau inerte et stable à haute température 103	
V.3.a.	Encapsulation par des oxydes	103
V.3.b.	Dispersion à la surface de grains de NaCl.....	103
V.4.	Conclusion sur le changement de phase.....	104
VI.	Perspectives ouvertes	105
VII.	Bibliographie	106

II. Les enjeux fondamentaux

Le défi scientifique est de réussir un changement de phase solide-solide au sein d'un aussi petit volume sans perdre les propriétés initiales de forme (particules sphériques) et de taille (mono-dispersité < 10%). Avec de telles NPs, il serait possible d'étudier les propriétés magnétiques d'une assemblée de « macro-spins » non superparamagnétiques à température ambiante : ces NPs sont monocristallines et suffisamment petites (<4 nm) pour que le bilan de la création d'une paroi magnétique ne soit pas énergétiquement possible vis-à-vis des énergies dipolaire ou d'échange.

II.1. Magnétisme

L'étude de ces NPs magnétiques permet une meilleure compréhension des effets de taille sur les propriétés magnétiques intrinsèques de l'alliage FePt (aimantation à saturation, température de Curie)¹ et sur les mécanismes de renversement de l'aimantation aux échelles nanométriques². De plus, une assemblée auto-organisée de NPs de FePt constitue un système nouveau pour l'étude des effets collectifs (interactions dipolaires) sur les mécanismes d'aimantation d'une assemblée de particules magnétiques.

II.2. Manipulation des NPs magnétiques

L'intérêt croissant accordé depuis près de 10 années aux NPs de FePt est essentiellement justifié par leurs nombreuses applications potentielles, tant dans le domaine des média magnétiques que dans le domaine de la biologie. Les enjeux relatifs à la maîtrise de la manipulation des NPs magnétiques vont essentiellement dépendre des applications visées :

- Pour des applications du type « média magnétiques », on recherchera à maîtriser l'organisation des NPs sur des substrats;
- Pour des applications dans le domaine de la biologie, la fonctionnalisation et la stabilité colloïdale seront prioritaires.

II.2.a. Auto-organisation des nano-aimants

L'organisation de NPs de même taille (dispersion en taille <10%) sur un substrat est spontanée et a fait l'objet de nombreuses études. Notamment, le choix des ligands organiques stabilisant les NPs contribue à déterminer la symétrie de l'arrangement³: les ligands avec 10 carbones favorisent un arrangement cubique, alors que ceux de 18 carbones favorisent un arrangement hexagonal (Figure 1). Parfois, des structures plus complexes, de type nid d'abeille, par exemple, ont été mise en évidence avec d'autres ligands spécifiques. Le contrôle de la distance entre les NPs (via longueur de chaîne des ligands ou le positionnement dans des substrats avec motif³ permet d'accroître ou de diminuer le poids des interactions à courte et à longue distance, telles que l'interaction d'échange, l'interaction dipolaire⁴.

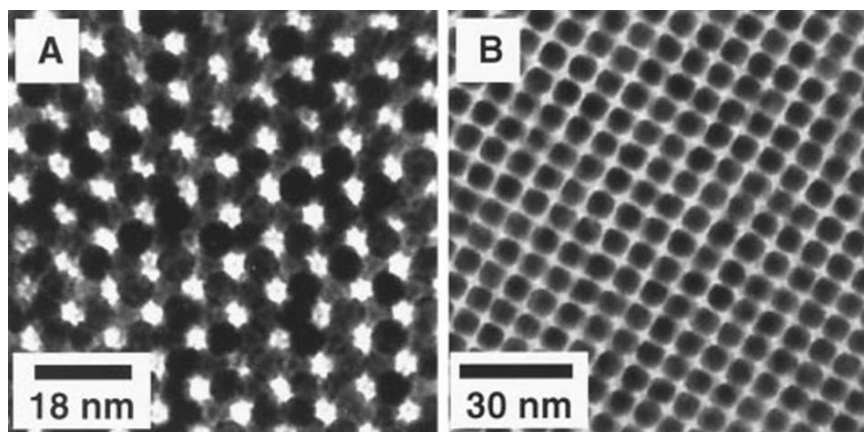


Figure 1: Auto-organisation de NPs sur un substrat. Influence des ligands sur l'auto-organisation des NPs, (a) oléylamine-acide oléique, (b) hexalamine-acide hexanoïque³.

La littérature concernant les paramètres contrôlant le dépôt des NPs non magnétiques ou de NPs magnétiques avec des interactions négligeables est très bien fournie. Nous proposons au lecteur de se référer aux revues suivantes pour plus de détail^{5,3}. Nous nous focaliserons sur les spécificités des NPs magnétiques.

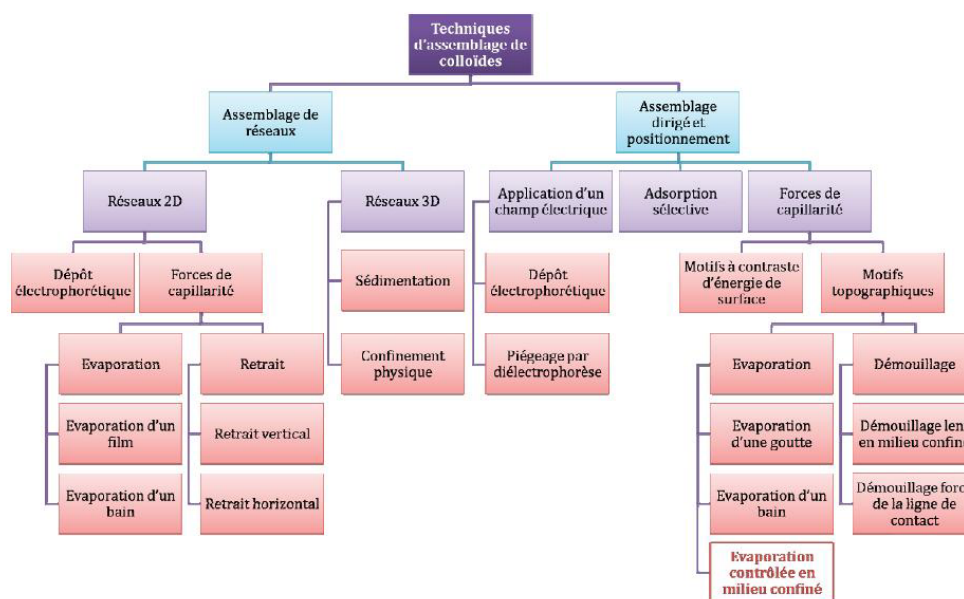


Figure 2: Voies de dépôt de NPs par différentes méthodes, classement par force mise en jeu pour maîtriser le dépôt. Extrait de [5].

Dans le cas de NPs magnétiques, les forces complémentaires mises en jeu lors de leur auto-organisation correspondent principalement à des interactions dipolaires. La formation de monocouches denses de NPs ou de couches épaisses peut alors favoriser différentes configurations magnétiques (tête à tête ou côte à côte) et différentes interactions ($J < 0$ pour $\uparrow\downarrow$ et $J > 0$ pour $\uparrow\uparrow$). L'assemblage des NPs sera différemment influencé par l'aimantation, suivant le comportement magnétique des NPs :

- Les NPs superparamagnétiques présentent certes un « macro-spin », mais sa direction fluctue constamment sous l'effet de l'agitation thermique. Ceci implique que les forces magnétiques jouent un rôle souvent négligeable face aux autres forces en jeu, si bien que l'auto-organisation de NPs superparamagnétiques est similaire à celles qui ne le sont pas.
- Dans le cas des NPs non superparamagnétiques, l'existence d'un axe magnétique permanent introduit un nouveau paramètre, dont le contrôle ajoute à la complexité des processus d'auto-organisation. Toutes les configurations sont possibles : ces axes peuvent être aléatoirement orientés dans l'espace, ou alignés suivant une direction par rapport au substrat (idéalement, pour un média magnétique, perpendiculaire au substrat), ou bien encore présenter un alignement partiel (par exemple dans le plan du substrat ou bien une distribution en 2D ou dans un cône de direction θ par rapport au substrat). Si les interactions magnétiques entre les NPs sont suffisamment fortes (aimantation élevée, particules proches), les interactions dipolaires doivent être prises en compte et elles affectent la géométrie du dépôt.
- L'application d'un champ magnétique externe lors des étapes d'auto-organisation des NPs semble être une voie acceptable pour obtenir un alignement spécifique des axes d'anisotropie des NPs. En pratique, de nombreuses difficultés apparaissent pour que la rupture de symétrie liée au champ externe s'impose malgré le mouvement Brownien et les autres processus dynamiques en œuvre lors du dépôt⁶.

II.2.b. Nano-aimants en solutions colloïdales stables

Obtenir des solutions colloïdales stables de nano-aimants non superparamagnétiques présente des difficultés supplémentaires par rapport aux solutions de NPs non magnétiques ou superparamagnétiques :

- Comment obtenir la stabilité des solutions colloïdales malgré les interactions dipolaires magnétiques ? Ces dernières peuvent conduire à la formation plus ou moins progressive de surstructures (d'assemblages) de NPs au sein de la solution, éventuellement insolubles, ce que nous qualifierons de « problème du vieillissement ». L'application d'un champ externe peut également contribuer à la formation de telles surstructures.
- Quelle est la stabilité des solutions colloïdale sous stress osmotique et suivant les paramètres du milieu : pH, milieux aqueux/biologique, attaque du système immunitaire... Cette question est particulièrement pertinente pour de futures applications en biologie.

III. Applications des nanoparticules dans les média magnétiques

De nos jours, les besoins en matière de stockage de données sont de plus en plus importants. On peut aujourd'hui distinguer 3 principaux types de média permettant le stockage pérenne de quantités élevées d'informations: ceux basés sur l'optique (CD, DVD, etc.), les mémoires solides issues de la microélectronique (mémoires Flash...), et ceux basés sur le magnétisme (disque dur).

Les disques durs occupent certainement une place à part. Connaissant des progrès extraordinairement rapides depuis plusieurs décennies, peu coûteux et maintenant très fiable, le disque dur magnétique est particulièrement bien adapté pour le stockage de masse (à long terme) de l'information. Utilisé depuis longtemps pour les ordinateurs fixes ou portables, il a récemment conquis de nouveaux marchés requérant de fortes quantités de données dans un volume limité (lecteurs MP3, assistants personnels, caméra vidéo, ...).

Au cours de ces 20 dernières années, différentes ruptures technologiques ont conduit à de brutales accélérations dans la progression des densités de stockage: 25% par an avant 1992 avec la diminution progressive de la taille de l'ensemble des composants, puis 60% par an à partir de l'introduction par IBM des têtes de lecture magnétorésistives en 1992, et enfin 100% par année, durant quelques années, à partir de l'introduction, également par IBM en 1999, de têtes de lecture à magnétorésistance géante. Le principal facteur limitant l'augmentation de la densité de stockage était lié jusqu'à maintenant à la tête de lecture. L'avènement récent de bits de tailles nanométriques impose également de réels changements dans la conception du média du fait de la limite physique qu'est le superparamagnétisme. Dans de telles conditions, il n'est plus possible de stocker l'information (l'aimantation fluctue) et c'est sur cette problématique que se situe une part des enjeux de notre étude.

III.1. Disques durs

Afin de comprendre les limites des disques durs actuels, et les possibilités des prochaines générations, le principe général de fonctionnement d'un disque dur sera rapidement détaillé à partir de la Figure 3.

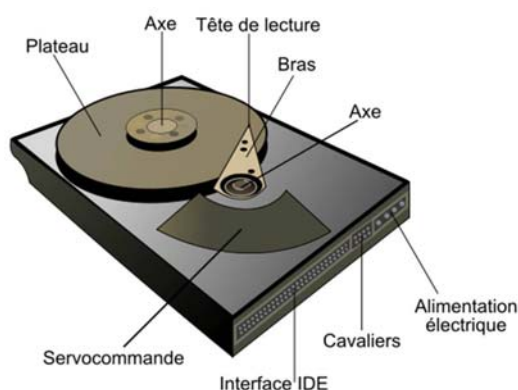


Figure 3: Intérieur d'un disque dur avec ses différents éléments.

L'écriture de l'information sur ce support se fait à l'aide d'une tête constituée d'un circuit magnétique présentant un entrefer d'épaisseur e et d'un enroulement d'excitation. Cette tête d'écriture crée un champ de fuite, localisé sous l'entrefer, qui permet l'écriture en modifiant

localement la direction de l'aimantation d'une zone du média magnétique délimitant un bit d'information.

Lors du processus de lecture, les informations enregistrées sont récupérées en parcourant la surface de la couche magnétique (du média) à l'aide d'une tête de lecture. Celle-ci détecte les transitions entre les régions d'aimantation opposées et une horloge permet de décompter le nombre d'intervalles d'aimantation identique entre deux transitions.

Les pistes magnétiques sont constituées des matériaux ferromagnétiques dont l'orientation code l'information binaire.

L'aimantation à saturation du matériau constituant la tête d'écriture limite la valeur du champ magnétique qu'elle peut créer (2.4 T maximum pour les matériaux actuellement disponibles). Cette contrainte fixe une limite au champ coercitif acceptable pour le media magnétique, du moins à température ambiante.

Le procédé d'enregistrement encore récemment dominant, l'enregistrement longitudinal⁷, est illustré par le schéma de la Figure 4. La piste magnétique est constituée d'une ligne (largeur de 100 à 20nm) de grains magnétiques. Chaque bit comprend un grand nombre de grains, contrainte imposée par la dispersion de leurs propriétés : le rapport signal sur bruit deviendrait inacceptable si ce nombre était trop petit. La dénomination « longitudinale » provient du fait que le matériau est aimanté dans le plan de la couche.

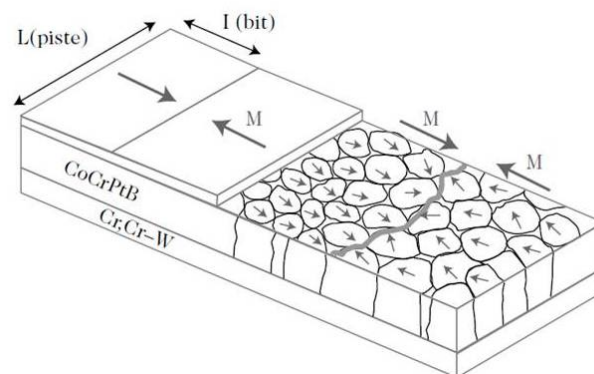


Figure 4: La couche magnétique est constituée de grains. Les rectangles représentent schématiquement des bits magnétiques. Extrait de [7].

III.2. Evolution des performances des disques durs

En 1956 la firme IBM mit au point le premier disque dur magnétique : le RAMAC. Malgré sa taille imposante, il ne pouvait stocker que 5 Mo de données à cause de sa faible densité de stockage (300 bits.cm⁻²). En dehors de périodes spécifiques où un nouveau concept est introduit (média perpendiculaire...), la progression des performances repose largement sur la réduction d'échelle : les dimensions de tous les composants constituant le média magnétique sont réduites simultanément. En contrepartie, le champ magnétique perçu au niveau de la tête de lecture diminue avec la taille des bits et l'épaisseur de la couche magnétique. La forte diminution du rapport signal sur bruit a donc nécessité le développement de têtes de lecture de plus en plus sensibles.

III.2.a. Historique des têtes de lecture

Dans les premiers disques durs, la tête d'écriture, principalement constituée de ferrite, servait également de tête de lecture par effet *Faraday* (Figure 5-a). L'introduction en 1992 de têtes d'écriture (élément inductif) et de lecture séparées permet d'augmenter significativement la densité de stockage (60% par an). Cette tête de lecture utilisait la magnétorésistance anisotrope (MR_A) caractérisée par une variation de la résistance électrique d'un matériau magnétique en fonction des orientations relatives de l'aimantation et du courant électrique⁸.

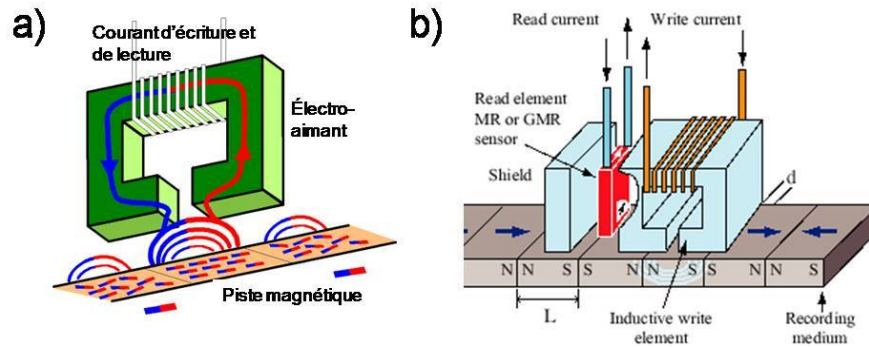


Figure 5: Evolution des têtes de lecture/écriture (a) par effet Faraday (b) par effet GMR

A partir de 1999, la sensibilité des têtes de lecture a été grandement améliorée par l'introduction de nouveaux capteurs utilisant l'effet de magnétorésistance géante (MRG). Cette découverte a d'ailleurs permis à son inventeur Albert Fert de recevoir le prix Nobel de Physique en 2009. Ces capteurs sont constitués de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une fine couche non magnétique. La direction de l'aimantation de l'une des couches FM, appelée couche de référence, est fixée à l'aide d'un fort couplage à une couche antiferromagnétique, tandis que l'aimantation de la deuxième couche FM s'oriente librement dans le très faible champ magnétique créé par les bits du disque dur. Cette différence d'orientation entre l'aimantation des deux couches FM induit une grande modification de la résistance électrique de la multicouche par effet MRG⁹ (Figure 5-b).

III.2.b. Limitations imposées par le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme a été décrit en détail au chapitre 1 (§II.2.). Pour des particules de dimensions suffisamment petites, la barrière d'énergie E_B séparant les deux états stables d'aimantation (d'une particule magnétique mono-domaine ayant une seule direction facile d'aimantation) est inférieure ou du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. La particule se comporte alors comme un *spin géant* dont la direction fluctue aléatoirement, mais sans remettre en cause l'existence d'un arrangement local ferromagnétique des spins. Le critère de vente pour les disques durs correspond à une stabilité de l'aimantation pendant une durée de 10 ans, ce qui revient à vérifier la condition suivante :

Équation 1 : $K_{eff} V > 40 k_B T_{utilisation}$

les variables ont été définies précédemment, V le volume de la NP (m^3), K_{eff} la constante d'anisotropie effective (J/m^3), T la température d'utilisation (K).

Cette relation permet de comprendre les grands axes de recherche actuels pour obtenir des média supportant de très hautes densités.

- Une solution évidente pour satisfaire à ce critère est d'agir sur la température d'utilisation $T_{\text{utilisation}}$, en faisant fonctionner le disque dur en dessous de la température ambiante. Pour des raisons pratiques, cette solution n'est pas envisagée actuellement.
- Augmenter la taille des grains magnétique (via le paramètre V) va à l'encontre de l'accroissement de densité recherché dans une géométrie de média inchangée.
- Utiliser des matériaux présentant une plus forte anisotropie magnéto-cristalline K_u que celle des alliages actuels : cette direction conduit aux alliages de FePt et FePd en phase $L1_0$, qui présentent les plus fortes anisotropies parmi les matériaux accessibles.

III.3. Solutions pour l'avenir

L'utilisation de nouveaux matériaux, tels que les alliages $L1_0$, nécessite de nombreuses évolutions, notamment au niveau des processus et des têtes d'écriture (du fait des très forts champs coercitifs associés à la forte anisotropie), et également pour la tête de lecture, essentiellement du fait des dimensions très réduites des bits envisagés. Nous décrivons brièvement ci-dessous les principes des média à enregistrement perpendiculaire, de l'enregistrement thermiquement assisté, des média discrets et du « *nano-imprint* ».

III.3.a. Les média à enregistrement perpendiculaire

Depuis 2006, la majorité des disques durs commerciaux repose sur une nouvelle technologie: les média à aimantation perpendiculaire. L'idée d'utiliser des couches à aimantation perpendiculaire n'est pas nouvelle et est connue depuis 25 ans mais les progrès des média planaires ont toujours repoussé leur mise en œuvre. Les principaux arguments en faveur des média perpendiculaires sont les suivants¹⁰:

- La diminution de la taille des bits est favorable du point de vue des interactions dipolaires ;
- L'obtention d'une anisotropie uniaxiale perpendiculaire est relativement simple à réaliser (par comparaison avec une anisotropie uniaxiale planaire, orientée par référence à une piste circulaire).

Cette nouvelle configuration implique l'utilisation d'une nouvelle géométrie pour la tête d'écriture (Figure 6) permet de concentrer les lignes de champ sous le sabot étroit (« P » sur le schéma) et de les collecter par le vaste sabot additionnel (« P » sur le schéma) après propagation dans une sous-couche magnétique douce. L'intense champ magnétique créé au niveau de la zone d'écriture est plus fort, et autorise l'usage de matériaux à plus forte anisotropie.

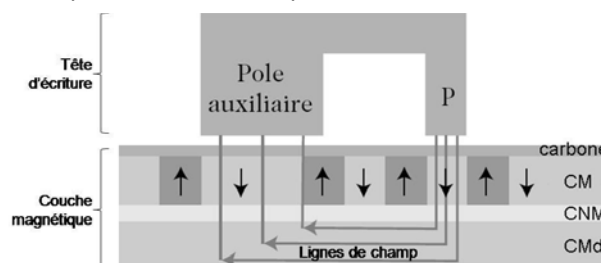


Figure 6: Géométrie des média à enregistrement perpendiculaire : tête d'écriture adaptée et description de la couche magnétique composée d'une couche magnétique dure (CM), d'une couche non magnétique (CNM) et enfin d'une couche magnétique douce (CMd). Extrait de [7].

III.3.b. L'enregistrement thermiquement assisté

L'utilisation de matériaux avec de très fortes anisotropies induit aussi l'augmentation du champ coercitif H_c . Or, la limite du champ magnétique créé par la tête de lecture est proche de 2,4 T (limite associée à l'aimantation à saturation du matériau utilisé). Elle n'évoluera pas sans une rupture technologique nouvelle. La voie explorée est donc toute autre : l'enregistrement thermiquement assisté vise à abaisser la valeur du champ H_c lors de la phase d'écriture en chauffant localement le média magnétique. En effet, l'accroissement de la température facilite le franchissement de la barrière d'énergie E_b entre les deux états d'aimantation stable.

La technologie la plus proche d'un usage pratique repose sur l'utilisation conjointe d'un laser et d'une tête d'écriture conventionnelle^{11,12}. Malgré la complexité supplémentaire apportée à la tête de lecture/écriture, l'avènement de l'enregistrement thermiquement assisté semble certain dans les toutes prochaines années.

III.3.c. Les média discrets

Dans les média actuels, le bit d'information est constitué d'une centaine de grains magnétiques afin de compenser, par un effet de moyenne, les fluctuations de leurs propriétés (taille, axe d'anisotropie, orientation...). On voit donc le gain énorme en densité de stockage qu'apporterait l'enregistrement d'un bit d'information par un seul grain magnétique (Figure 7).

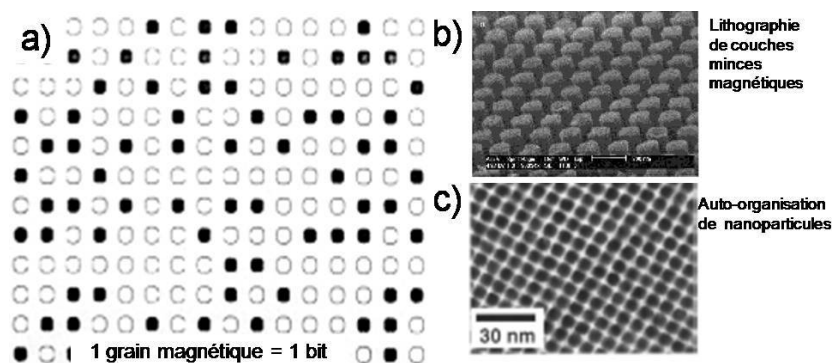


Figure 7: (a) Principe des media discrets ; exemple de structure pour les media discret : (a) lithographie de couches minces magnétiques et (b) auto-organisation de NPs.

C'est ce qui est proposé dans les média discrets, où chaque bit d'information est contenu dans un plot magnétique individuel, physiquement séparé des plots voisins. Un des avantages de ces média réside dans le fait que la taille de chaque grain supportant le bit d'information peut être plus élevée qu'un média granulaire, à densité d'enregistrement comparable. Pour correspondre à des densités compétitives, les dimensions latérales des plots magnétiques devront être inférieures à 50 nm. Les problèmes liés au super-paramagnétisme seraient ainsi repoussés, avec des matériaux identiques. Les performances pourraient être encore augmentées avec l'utilisation d'alliages présentant de plus fortes anisotropies.

Deux axes de recherche sont proposés par la communauté scientifique :

- La création de plots, par lithographie, sur une couche mince magnétique d'anisotropie contrôlée (anisotropie perpendiculaire généralement). La lithographie électronique, technologie coûteuse si elle est utilisée sur de grandes surfaces, permet de créer des bits de dimensions très réduites¹³ mais n'est pas adaptée à la production de masse. Les techniques de lithographie optique, peu coûteuses, offrent des performances limitées, à cause des longueurs d'ondes disponibles (cela malgré des techniques innovantes reposant sur l'interférométrie¹⁴).
- L'auto-organisation de particules de taille nanométrique contrôlée sur des substrats lisses ou gravés. La synthèse de particules présentant les propriétés requises est en principe possible par voie chimique³ ou par des méthodes physiques⁴, et les méthodes de dépôt et d'organisation devront être adaptées.

III.4. Conclusion sur les média magnétiques

Au cours de ces 20 dernières années, les extraordinaires progrès réalisés dans les techniques d'enregistrement magnétique ont permis une croissance exponentielle des capacités d'enregistrement. Cette croissance s'est basée essentiellement sur la diminution des dimensions de tous les éléments du système (tête de lecture, grains magnétiques constituant le média, ...), permise par l'introduction régulière de nouvelles technologies. Mais les dimensions nanométriques atteintes font apparaître un obstacle majeur à l'accroissement continu de la densité de stockage des média magnétiques: le superparamagnétisme.

Des nouvelles technologies, telles que les média à aimantation perpendiculaire, ont été développées et permettent de repousser, pour un temps seulement, les limites liées au superparamagnétisme. À plus long terme, des média magnétiques discrets, où chaque bit d'information est enregistré dans un plot magnétique individuel, devraient probablement être utilisés. Puisque l'augmentation de la densité de stockage repose sur la diminution de la taille des plots magnétiques, l'utilisation de matériaux magnétiques à très forte anisotropie magnéto-cristalline semble inévitable pour préserver la stabilité de l'aimantation. Depuis près de 20 ans, la phase chimiquement ordonnée $L1_0$ de l'alliage FePt fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles. Pourtant, dans la course aux nouvelles technologies pour les média discret, il est difficile de savoir actuellement laquelle émergera. La solution repose certainement dans la combinaison des technologies actuellement en développement et décrites dans ce chapitre.

Dans cette thèse, nous avons exploré des méthodes de synthèse chimique des NPs de FePt monodisperses en taille, recherché comme obtenir ensuite la phase $L1_0$, de très forte anisotropie magnétique et enfin brièvement abordé la question de leur auto-organisation en réseaux bidimensionnels.

IV. Applications pour la biologie

La possibilité de greffer à la surface des NPs, synthétisées par voie chimique, des ligands assurant l'hydro-solubilité et/ou possédant une fonction biologique a ouvert la voie aux applications des NPs dans les biotechnologies. En particulier, les NPs magnétiques ont su trouver leur place dans ce domaine d'application^{15,16}:

- les particules de taille nanométrique peuvent théoriquement pénétrer la quasi-totalité des entités biologiques (cellule, virus, protéine, ...), grâce à leur taille.
- La multi-fonctionnalisation avec des molécules biologiques adaptées permet aux NPs d'être acceptées par l'organisme vivant, et éventuellement de combiner plusieurs fonctions biologiques sur une même particule.

Des NPs magnétiques peuvent être manipulées à distance à l'aide d'un champ magnétique soit :

- pour les diriger dans le corps (la vectorisation de médicaments) ou en solution (la séparation magnétique)
- pour chauffer localement le milieu (l'hyperthermie)
- comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).

Dans cette partie, les principales applications biologiques dans lesquelles les NPs de FePt sont ou pourraient être utilisées sont décrites brièvement.

IV.1. Biocompatibilité

IV.1.a. Biocompatibilité

L'utilisation en milieu biologique de NPs constituées de matériau magnétique métallique (alliage de fer ou de cobalt) nécessite qu'elles soient fonctionnalisées pour les rendre biocompatibles (compatible, en accord avec un organisme vivant). Les NPs doivent être stables en solution aqueuse/biologique et elles doivent être furtives, c'est-à-dire non reconnues comme étrangères par le système immunitaire, pour ne pas être détruites ou éliminées. Ainsi, des NPs magnétiques ont été rendues biocompatibles soit par un échange de ligands (polyéthylène glycol et dopamine)¹⁶ ; soit en les recouvrant par un polymère biocompatible (tel que le PVA, acétate de polyvinyle et le dextran) soit en les recouvrant d'une coquille de silice elle-même fonctionnalisée par des thiols¹⁷.

IV.1.b. Greffage spécifique

Au-delà de la biocompatibilité, il peut s'agir de reconnaître spécifiquement un élément biologique d'un autre dans un milieu biologique : c'est le greffage spécifique. La très faible taille de certaines particules magnétiques (jusqu'à 3 nm de diamètre) en fait des objets particulièrement intéressants car elles offrent très peu de surface susceptible de permettre des phénomènes de greffage non spécifique, soit l'adsorption d'espèces biologiques non désirées. En effet une NP ne présente pas ou peu de sites de capture non spécifique à cause de son fort rayon de courbure.

Le premier exemple de capture spécifique de protéines par des NPs de FePt a été donné en 2004 par Xu *et al.*¹⁸. Il s'agissait dans ce cas de récupérer spécifiquement des protéines porteuses de la séquence 6xHis (hexamère d'histidine) parmi un mélange protéique complexe issu d'une lyse cellulaire.

IV.2. Diriger les NPs avec un champ

IV.2.a. Séparation magnétique

Cette technique consiste à employer des NPs magnétiques dotées de sites de capture (fonctionnalisation de la NP par des ligands spécifiques) pour rechercher spécifiquement dans un mélange une entité biologique (une cellule, une macromolécule, un virus, un antigène...). A titre l'exemple, des NPs magnétiques - d'oxyde de fer¹⁹ ou de FePt²⁰ ont été employées pour capturer des bactéries. Le principe repose sur la précipitation, provoquée par le champ magnétique externe, du couple bactérie/NP magnétique. La solution contenant les autres espèces biologiques sans intérêt est évacuée et les bactéries sont ensuite redispersées dans la quantité de solution biologique voulue. Cette technique permet de séparer l'entité biologique d'intérêt et de la concentrer en vue d'analyses (Figure 8-a).

IV.2.b. Vectorisation de médicaments (délivrance ciblée)

L'utilisation de particules magnétiques pour le transport de médicaments est motivée par la possibilité de les concentrer, à l'aide d'un champ magnétique, dans la seule zone à traiter²¹. Il serait alors possible de réduire la quantité de molécules actives à injecter et donc de minimiser les effets secondaires liés aux médicaments. En pratique, les molécules actives sont fixées à la surface de particules magnétiques biofonctionnalisées qui sont ensuite injectées au patient par voie intraveineuse. Un fort champ magnétique est utilisé pour concentrer le complexe particules/médicaments dans une zone spécifique (une tumeur par exemple) où les molécules actives sont alors libérées (Figure 8-b).

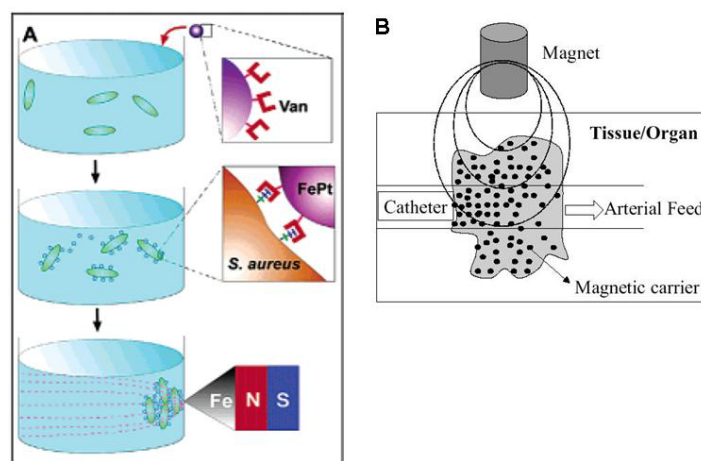


Figure 8: (a) Complexation des bactéries en solution avec des NPs magnétique fonctionnalisées par de la vancomycine (van), (b) Principe de la vectorisation de médicaments.

IV.3. L'hyperthermie magnétique

Une application importante des particules magnétiques en biologie concerne le traitement de tumeurs par hyperthermie. Une élévation locale de température est obtenue par dissipation, sous forme de chaleur, de l'énergie dissipée par les particules magnétiques lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique alternatif²². Il est possible de détruire les cellules cancéreuses (l'effet de l'hyperthermie est létal pour la cellule au-delà de 42°C) quand les NPs magnétiques sont spécifiquement greffées aux tumeurs.

Ce transfert d'énergie des particules magnétiques vers le milieu liquide peut avoir deux origines: la rotation du moment magnétique de la particule (relaxation de Néel) et la rotation de la particule elle-même (agitation brownienne)^{23,24}.

Récemment, les avantages des NPs de FePt pour l'hyperthermie a été montré par Maenosono *et al.*²⁵. En effet, ces auteurs ont montré, à l'aide d'un modèle théorique, que des particules de FePt superparamagnétiques, de tailles supérieures à 6 nm et dans la phase chimiquement désordonnée, possèdent des capacités de chauffage supérieures aux autres particules magnétiques.

IV.4. Agent de contraste en IRM

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) repose sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire qui correspond à l'absorption de rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique par des atomes de spin nucléaire non nul (comme l'hydrogène) en présence d'un fort champ magnétique. L'élément le plus abondant dans l'organisme humain étant l'hydrogène, notamment du fait de l'abondance de l'eau, on utilise en IRM le signal émis par les atomes d'hydrogène pour former l'image correspondant aux différents tissus biologiques.

En pratique, l'utilisation d'un fort champ magnétique B_0 permet d'aligner le spin des protons de façon parallèle ou antiparallèle à ce champ. L'application d'une onde électromagnétique transverse à B_0 et de fréquence égale à la fréquence de Larmor ($\Omega_0 = \gamma B_0$) des protons permet de modifier la direction de leurs spins par absorption résonante. Dès la fin de l'excitation par l'onde électromagnétique, les spins vont retourner à leur état d'équilibre : par un réalignement progressif des spins dans la direction du champ magnétique B_0 (temps de relaxation T_1) d'une part, et par une disparition rapide de l'aimantation transversale (temps de relaxation T_2) d'autre part. La détermination de ces deux temps de relaxation, qui sont différents d'un tissu à un autre selon leur richesse en hydrogène, permet ensuite d'imager les différentes parties du corps²⁶. L'utilisation d'agents de contraste magnétique permet de modifier les temps de relaxation T_1 et T_2 , et donc d'augmenter le contraste du tissu où sont localisés ces agents par rapport aux tissus environnants. La plupart des agents de contraste utilisés en IRM sont des matériaux paramagnétiques tels que des molécules à base de gadolinium(III). Les particules superparamagnétiques présentent une alternative intéressante²⁷ car leur large moment magnétique en présence du champ magnétique B_0 perturbe localement l'orientation du spin des protons via l'interaction dipolaire, et modifie significativement les temps de relaxation T_1 et T_2 .

L'efficacité d'un agent de contraste dépend de son moment magnétique, mais évidemment aussi de sa durée de séjour dans le corps humain. Le temps de présence des particules dans le système sanguin, avant leur accumulation dans le foie et la rate, ou leur élimination par les reins, augmente quand leur taille diminue. L'utilisation de matériaux de forte aimantation à saturation M_s tels que le FePt permettrait de fortement diminuer la taille des NPs tout en conservant un moment magnétique relativement important.

IV.5. Conclusion

Les NPs de FePt présentent un intérêt certain pour de nombreuses applications dans le domaine de la biologie et de la biotechnologie. En effet, de nombreuses études montrent que les particules de FePt, grâce à leurs propriétés magnétiques particulièrement intéressantes, et à la possibilité de les fonctionnaliser, pourraient être utilisées pour la séparation magnétique, la vectorisation de médicaments, l'hyperthermie magnétique et les agents de contraste en IRM.

V. Voies explorées vers l'obtention de nanoparticules de fortes anisotropies magnétiques

Tous les protocoles de synthèse précédemment cités (1^{ère} Partie) produisent des NPs de FePt dans la phase chimiquement désordonnée. L'obtention de la phase $L1_0$ nécessite alors une étape supplémentaire après la synthèse. La méthode la plus simple consiste en un recuit à haute température ($\approx 600^\circ\text{C}$) l'alliage. Cependant l'utilisation d'une telle température sur des assemblées de NPs non isolées les unes des autres entraîne la coalescence des particules entre elles, perdant de ce fait tout l'effort de synthèse qui a été fourni. En effet, les températures utilisées entraînent la décomposition des molécules organiques présentes à la surface des particules, supprimant les quelques nanomètres qui maintenaient les particules isolées les unes des autres. Devant ce problème, de nombreuses alternatives ont été proposées. Leurs principes et le résumé des principaux résultats publiés vont être maintenant présentés.

- Obtention de la phase $L1_0$ directement pendant la synthèse chimique;
- Diminution de la température de transition vers la phase $L1_0$ (en utilisant des alliages ternaires, ou en assistant le recuit par irradiation);
- Séparation physique des particules lors du recuit, par un matériau inerte et stable à HT. Il s'agit là soit d'encapsuler les NPs individuelles par un matériau adéquat (un oxyde stable à HT), soit de fortement les disperser, par exemple dans du sel.

V.1. Synthèses chimiques à très haute température ($>300^\circ\text{C}$)

Une solution simple, afin d'éviter la coalescence des particules de FePt, est de ne pas avoir à les recuire, donc de synthétiser des particules directement dans la phase chimiquement ordonnée $L1_0$.

C'est dans cette optique que Jeyadevan *et al.* ont étudié la synthèse de NPs de FePt dans des solvants à haut point d'ébullition²⁸. L'étude menée par Jeyadevan *et al.* a montré que l'utilisation de l'éthylène glycol comme solvant permet de synthétiser des particules de FePt dont la température de transition vers la phase $L1_0$ est de 320°C ²⁸. Ils ont ainsi montré que l'utilisation du tétra éthylène glycol (TEG) comme solvant, ligand et agent réducteur du $\text{Fe}(\text{acac})_2$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ permet, dans des conditions bien particulières, de synthétiser des particules de FePt partiellement ordonnées chimiquement²⁹.

Cependant, le principal inconvénient de cette synthèse est la grande dispersion en taille des particules ainsi que leur forte agrégation. Pour remédier à ce dernier problème, Sato *et al.* ont effectué un transfert de phase des NPs obtenues du TEG vers l'hexane^{30,31} par ajout d'acide et amine oléique permettant ainsi d'éviter leur agrégation. Mais les particules ainsi dispersées avaient une concentration en fer très inférieure ($\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$) à celle des particules avant le transfert de phase

(Fe₅₀Pt₅₀). Les hypothèses avancées par Sato *et al.* pour expliquer ce surprenant résultat sont, soit une dispersion sélective des particules riches en platine, soit une dissolution du fer par l'acide oléique. D'autres synthèses ont été essayées, avec d'autres solvants, à très haut point d'ébullition. Ainsi, Nguyen *et al.* ont montré que l'utilisation d'un hydrocarbure comme solvant, tel que le tétracosane (point d'ébullition de 389°C), avec comme précurseurs, le Pt(acac)₂ et le Na₂Fe(CO)₄, et seulement de l'amine oléique comme ligand, permet de synthétiser des particules de FePt (6 à 7 nm) directement dans la phase L1₀^{32,33}. De même des particules de FePt et FePtAu dans la phase L1₀ ont été synthétisées dans la paraffine (point d'ébullition de 400°C)³⁴. Selon la nature des surfactants utilisés, ils obtiennent soit des particules sphériques de 9 nm soit des nanostructures de particules inter-connectées. Kang *et al.* ont synthétisé des particules de FePt partiellement ordonnées en utilisant comme solvant l'hexadecylamine (point d'ébullition de 330°C) et le Fe(CO)₅ comme précurseur de fer³⁵. Le principal problème associé à toutes ces synthèses est la forte agglomération des particules et l'obtention de larges distributions en taille.

V.2. Diminution de la température de transition vers la phase L1₀

Le principal problème réside dans la destruction, à haute température, des ligands qui séparent les particules. Si la température de recuit thermique pouvait être descendue en dessous de 300°C (température de destruction des ligands organiques à longues chaînes carbonées), la coalescence des NPs n'aurait pas lieu. Dans cette approche, la création des lacunes provoquant l'ordre chimique devra à être induite par un autre phénomène que la température.

V.2.a. Alliage ternaire (FePt)_xM_{1-x} (M = Au, Ag, Pb ...)

La méthode présentée pour abaisser la température de mise en ordre chimique des particules de FePt consiste à les doper avec un autre élément chimique de faible énergie de surface et peu miscible à l'alliage FePt(Ag, Au, ...) et. Ces éléments, initialement confinés dans l'alliage FePt lors de la synthèse, vont avoir tendance à migrer rapidement vers la surface des particules lors d'un recuit à faible température, facilitant la diffusion atomique des atomes de Fe et de Pt pour la mise en ordre chimique.

Ainsi, Harell *et al.* ont montré que l'ajout d'argent ou d'or dans les particules de FePt permet de baisser la température de mise en ordre chimique de 100 à 150°C³⁶. Cependant, si le dopage des particules de FePt par l'or ou l'argent facilite l'obtention de la phase chimiquement ordonnée L1₀ à basse température, il augmente de façon significative la coalescence des particules à température de recuit équivalente: la taille moyenne des cristallites passe de 3.5 nm à 6.5 nm après un recuit à 350°C pour les particules de FePt dopées Au³⁷. Cet effet est cependant moins prononcé pour les particules de FePt dopées Ag qui ne montrent qu'une légère coalescence après un recuit à 400°C^{38,39}.

De même, l'ajout d'antimoine dans les NPs de FePt permet de diminuer la température de transition vers la phase L1₀⁴⁰. Ainsi, les NPs de FePt contenant 23% d'antimoine sont partiellement chimiquement ordonnées après synthèse et possèdent alors un champ coercitif de 1200 Oe à température ambiante. Un recuit à 300°C permet d'obtenir la phase L1₀ avec un paramètre d'ordre S=0.86, sans coalescence significative des particules.

En conclusion, l'ajout d'un troisième élément dans les particules de FePt permet de diminuer significativement la température de mise en ordre chimique (de 100 à 250°C plus faible que pour les particules de FePt). Cependant, les phénomènes de coalescence sont toujours importants et apparaissent dès un recuit à 350°C. Cette alternative n'est donc pas très satisfaisante. De plus, la maîtrise de la synthèse de NPs d'alliage ternaire n'est pas aisée.

V.2.b. Irradiation par des ions légers

Cette technique a d'abord été appliquée sur des couches minces de FePt et FePd, où elle a donné des résultats très prometteurs. Ainsi, Bernas *et al.* ont montré que l'irradiation de couches minces de FePt par des ions He^+ de faibles énergies (30 à 130 keV) et à une température modérée (350°C) permet d'en améliorer l'ordre chimique⁴¹. Pour plus de détails sur les modifications induites par l'irradiation permettant l'amélioration de l'ordre chimique par irradiation sur les propriétés magnétiques, le lecteur pourra se reporter à l'article de revue de Fassbender *et al.*⁴².

Lai *et al.* sont parvenus à mettre en ordre chimiquement des particules de FePt, déposées par sputtering, par irradiation avec des ions He^+ de haute énergie (2 MeV)⁴³. L'énergie élevée des ions incidents induit un grand nombre de défauts structuraux car le transfert d'énergie cinétique est important lors des impacts des ions sur le réseau de l'alliage. De plus, les fortes températures (de 230°C à 600°C) associées à la forte densité de courant du faisceau d'ions He^+ (de 1 à 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) augmente considérablement la mobilité des lacunes créées par l'irradiation. Il en résulte la mise en ordre chimique des particules de FePt. Cependant, l'utilisation de températures aussi élevées rend très difficile la décorrélation des effets associés à l'irradiation de ceux du recuit thermique.

Récemment, Wiedwald *et al.* ont montré que l'irradiation de NPs de FePt (synthétisées par voie micellaire) par des ions He^+ permet d'abaisser la température de transition vers la phase $L1_0$ de 100°C⁴⁴. Après l'irradiation, qui est réalisée à température ambiante avec des ions He^+ de 350 keV et une fluence de 10^{16} ions/ cm^2 , les échantillons sont recuits sous vide pendant 30 min à des températures allant de 300°C à 770°C. L'apparition d'un cycle d'hystérésis ouvert à température ambiante se produit après un recuit à 600°C pour les particules irradiées alors qu'une température de 700°C est nécessaire pour les particules non irradiées. Même si la température de transition est encore assez élevée (600°C), ces résultats sont encourageants.

Pour finir, citons les travaux de Seetala *et al.* concernant l'irradiation de NPs de FePt synthétisées par voie chimique⁴⁵. L'irradiation est réalisée avec des ions Al^+ de 300 keV et une fluence de 10^{16} ions/ cm^2 . Le taux de production de lacunes par ces ions lourds de haute énergie étant très élevé, de l'ordre de 5 lacunes/ion/nm, il est nécessaire de contrôler la mobilité des lacunes afin d'empêcher leur rassemblement en amas (bulle). Pour cela, l'échantillon est maintenu à une température de 43°C pendant l'irradiation. Un recuit post-irradiation réalisé à une température de 220°C permet d'obtenir une augmentation significative de l'ordre chimique des particules de FePt irradiées. Les auteurs attribuent la baisse du champ coercitif à la formation d'amas de lacunes. Seetala *et al.* observent une chute du champ coercitif et de la constante d'anisotropie après un recuit à 300°C puis de nouveau une augmentation pour des températures de recuit plus élevées.

En conclusion, aucune équipe n'est parvenue, à l'heure actuelle, à obtenir la phase $L1_0$ en irradiant, avec des ions légers de faibles énergies (30 à 130 keV) et à température modérée (350°C).

V.3. Séparation physique des particules par un matériau inerte et stable à haute température

La coalescence des particules dépend fortement de la cinétique des mécanismes de diffusion entre les particules et de leur état de surface. Une stratégie pour empêcher la diffusion inter-particule est de les recouvrir avec un matériau stable à haute température, lequel fera office de barrière à la diffusion. Cette méthode suppose une autre étape de synthèse plutôt coûteuse en matériel et en temps. C'est pourquoi une alternative a été proposée (Figure 9-dernière ligne) : disperser et isoler les particules sur une très grande surface plutôt que de réaliser des coquilles individuelles de protection.

V.3.a. Encapsulation par des oxydes

Le premier type de matrice étudié fut l'oxyde de fer car sa synthèse sous forme de coquille autour des particules de FePt est simple à réaliser. En effet, il suffit^a de chauffer à haute température (295°C) une solution de diphenyl éther contenant des NPs de FePt et le précurseur de fer $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pour former une coquille de 2 nm d'épaisseur autour des particules de FePt⁴⁶. Cette coquille d'oxyde de fer permet d'obtenir des particules de FePt, partiellement ordonnées après un recuit à 550°C pendant 30 min et sans coalescence significative. Cependant, un recuit à 600°C, pour induire un ordre chimique plus élevé, conduit à la destruction de cette coquille d'oxyde de fer et donc à la coalescence des particules de FePt. Un matériau stable à plus haute température est donc nécessaire.

De meilleurs résultats ont été obtenus par Yamamoto *et al.* en utilisant une coquille de silice pour prévenir la coalescence des particules de FePt lors de recuit à haute température⁴⁷. En effet, la coquille de silice reste stable jusqu'à une température 900°C ce qui permet d'obtenir des particules de FePt avec un degré d'ordre chimique élevé sans coalescence. La coquille est tout de même déformée et abimée suite au recuit et il est nécessaire de l'enlever. Celle-ci est dissoute à l'aide d'une solution aqueuse contenant du NaOH, du chloroforme et du HTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide)⁴⁷. Les NPs sont récupérées dans la phase organique du synthèse biphasique grâce à la présence de ligands appropriés. Une fois isolées, les NPs de FePt peuvent s'auto-organiser lorsqu'elles sont déposées sur un substrat.

Récemment, des résultats similaires ont été publiés avec des coquilles de MgO ⁴⁸. Ce matériaux est également stable à haute température ($T_{\text{liq}}=2800^\circ\text{C}$) et un recuit à haute température permet d'accéder à un degré d'ordre chimique élevé (non calculé). Les coquilles peuvent être enlevées après traitement thermique par dissolution dans un système biphasique eau-toluène.

V.3.b. Dispersion à la surface de grains de NaCl

Cette méthode présente l'avantage d'être la plus simple à mettre en œuvre, puisqu'il s'agit de disperser les NPs à la surface de grains micrométriques de NaCl. Tout comme les oxydes de silicium et de manganèse, le chlorure de sodium ne se mélange pas avec le FePt, même à haute température, et présente un point de fusion élevé (1400°C).

^a Les conditions expérimentales doivent cependant être contrôlées précisément afin qu'il n'y ait pas nucléation de particules d'oxyde de fer mais croissance du fer à la surface des particules de FePt.

Elkins *et al.* ont eu l'idée initiale de cette méthode en 2005 et les paramètres de synthèses ont très vite été précisés⁴⁹. Le NaCl peut être enlevé par simple dissolution dans l'eau, sans faire appel à des solutions acides ou basique. Pour s'assurer que les NPs sont statistiquement bien isolées sur les grains de sel, un fort rapport massique NaCl/FePt (supérieur à 100: 1) est nécessaire afin d'éviter toute coalescence des particules lors des recuits⁵⁰. Cette méthode a rencontré un vif intérêt dans la communauté scientifique pour sa facilité de mise en œuvre et l'obtention de NPs de FePt complètement ordonnées. Les paramètres de la méthode ont été approfondis par le groupe à l'origine de cette idée^{51,52,53}. Cependant, si la littérature est très fournie sur le recuit en lui même, une zone d'ombre reste sur le processus de récupération des NPs en solution colloïdale (dans un solvant organique ou dans l'eau) après l'ajout de l'eau pour dissoudre le NaCl.

V.4. Conclusion sur le changement de phase

Le papier initial de S. Sun⁵⁴ a conduit la communauté scientifique à fortement s'intéresser aux NPs de FePt synthétisées par voie chimique. Maintenant, les méthodes de synthèse existantes permettent d'obtenir un contrôle précis à la fois de la taille et de la composition chimique des NPs de FePt. Cependant, l'obtention de la phase $L1_0$, magnétiquement plus attractive, nécessite une étape supplémentaire. Des nombreuses solutions faisant appel à des concepts physiques différents ont été proposées. Il semble, en première approche, que l'obtention d'un ordre chimique complet nécessite un recuit à haute température. Il est alors indispensable d'isoler les NPs les unes des autres lors de ce recuit pour éviter leur coalescence et la perte de tous les avantages de la synthèse par voie chimique (distribution en taille, auto-organisation...) Les solutions proposées par différentes équipes permettent d'obtenir la phase $L1_0$ pourvu que la matrice utilisée soit inerte et stable à des températures dépassant celle du recuit. Cependant, la récupération des NPs en solution colloïdale stable semble encore poser problème, alors que cette étape de récupération des NPs est essentielle pour envisager leur manipulation et leur dépôt sur des substrats. En effet, à quoi nous serviraient les particules avec toutes les propriétés désirées si elles ne peuvent pas être utilisées pour les applications visées ?

VI. Perspectives

Ce chapitre introduit la deuxième partie de cette thèse qui met en perspective les enjeux fondamentaux, techniques et applicatifs. Dans la mesure où la synthèse de NPs FePt ne permet que d'obtenir la phase chimiquement désordonnée et que ces NPs sont superparamagnétique à température ambiante ; le changement de phase au sein du petit volume de la NP est indispensable. Celui-ci est d'autant plus délicat que les recuits à haute température habituellement utilisés provoquent, si on ne prend pas de précautions, la coalescence des NPs.

Les techniques d'irradiation possèdent encore de nombreuses perspectives dans la mesure où les effets de celle-ci sont, dans la littérature, systématiquement décorrélés des effets de température (le traitement thermique et l'irradiation n'ont pas lieu en même temps).

La formation de NPs $L1_0$ via un recuit dans le sel serait d'autant plus prometteuse si les NPs pouvaient être par la suite redispersées dans un solvant. Cette étape essentielle pourrait alors ouvrir la voie aux applications biologiques, via des échanges de ligands, et aux processus d'auto-organisation. En particulier, l'auto-organisation sous champ présenterait un vrai défi pour aligner les axes d'anisotropie des macro-spins.

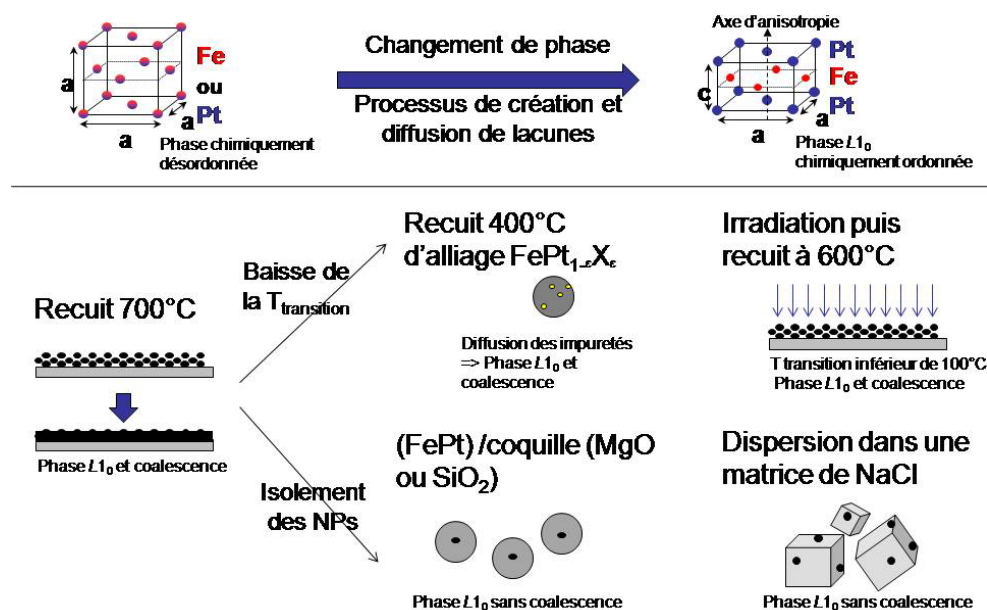


Figure 9: Schéma illustrant la problématique du changement de phase et les solutions reportées dans la littérature

VII. Bibliographie

- ¹ Rong, C. B.; Li, D. R.; Nandwana, V.; Poudyal, N.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Zeng, H.; Liu, J. P., Size-dependent chemical and magnetic ordering in L1₀-FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (22), 2984
- ² Wu, X. W.; Guslienko, K. Y.; Chantrell, R. W.; Weller, D., Magnetic anisotropy and thermal stability study on FePt nanoparticle assembly. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, (20), 3475-3477
- ³ Sun, S. H., Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (4), 393-403.
- ⁴ Tournus, F.; Blanc, N.; Tamion, A.; Hillenkamp, M.; Dupuis, V., Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters. *Physical Review B* **2010**, 81, (22).
- ⁵ Pinedo T., Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique, Thèse soutenue à Grenoble (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00432563/fr/>)
- ⁶ Ahniyaz A, Seisenbaeva GA, Haggstrom L, et al. Preparation of iron oxide nanocrystals by surfactant-free or oleic acid-assisted thermal decomposition of a Fe(III) alkoxide JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS **2008** 320, 6, 781-787
- ⁷ Lahmani M., DUPAS C., Houdy P. Les nanosciences 1. Nanotechnologies et nanophysique, Les édition Belin Paris **2006**
- ⁸ Hunt, R. A magnetoresistive Readout Transducer. *IEEE Transactions on Magnetism* **1971** 7 (1) 150
- ⁹ Nesbet, R. K.: Theory of spin-dependant conductivity in GMR materials. *IBM Journal of Research and Development* **1998** 42 (1) 53
- ¹⁰ Wood, R.; Sonobe, Y.; Jin, Z.; Wilson, B., Perpendicular recording: the promise and the problems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 235, (1-3), 1-9.
- ¹¹ Ruigrok, J. J. M., R. Coehoorn, S. R. Cumpson et H. W. Kesteren: Disk recording beyond 100 Gb/in² : Hybrid recording ?
- ¹² Alex, M.; Tselikov, A.; McDaniel, T.; Deeman, N.; Valet, T.; Chen, D., Characteristics of thermally assisted magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetism* **2001**, 37, (4), 1244-1249.
- ¹³ Kirk, K. J.; Chapman, J. N.; McVitie, S.; Aitchison, P. R.; Wilkinson, C. D. W., Switching of nanoscale magnetic elements. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, (23), 3683-3685.
- ¹⁴ Shimatsu, T.; Sato, H.; Oikawa, T.; Inaba, Y.; Kitakami, O.; Okamoto, S.; Aoi, H.; Muraoka, H.; Nakamura, Y., High perpendicular magnetic anisotropy of CoPtCr/Ru films for granular-type perpendicular media. *IEEE Transactions on Magnetism* **2004**, 40, (4), 2483-2485.

- ¹⁵ You, C. C.; Verma, A.; Rotello, V. M., Engineering the nanoparticle-biomacromolecule interface. *Soft Matter* **2006**, 2, (3), 190-204.
- ¹⁶ Hong, R.; Fischer, N. O.; Emrick, T.; Rotello, V. M., Surface PEGylation and ligand exchange chemistry of FePt nanoparticles for biological applications. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (18), 4617-4621.
- ¹⁷ Gao, X.; Tam, K.; Yu, K. M. K.; Tsang, S. C., Synthesis and characterization of thiol-capped FePt nanomagnetic porous particles. *Small* **2005**, 1, (10), 949-952.
- ¹⁸ Xu, C., K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang et B. Xu: Nitrilotriacetic Acid-Modified Magnetic Nanoparticles as a General Agent to Bind Histidine-Tagged Proteins. *Journal of the American Chemical Society* **2004** 126 3392–3393.
- ¹⁹ Gu, P.-L. H. H., K. W. T. Tsang, Ling Wang et Bing Xu: Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram- Positive Bacteria at Ultralow Concentration. *Journal of the American Chemical Society* **2003** 125, 15702–15703.
- ²⁰ Lin, Y. S.; Tsai, P. J.; Weng, M. F.; Chen, Y. C., Affinity capture using vancomycin-bound magnetic nanoparticles for the MALDI-MS analysis of bacteria. *Analytical Chemistry* **2005**, 77, (6), 1753-1760.
- ²¹ Goodwin, S.; Peterson, C.; Hoh, C.; Bittner, C., Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 194, (1-3), 132-139.
- ²² Chan, D. C. F.; Kirpotin, D. B.; Bunn, P. A., Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron-oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1993**, 122, (1-3), 374-378.
- ²³ Rosensweig, R. E., Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, 252, (1-3), 370-374.
- ²⁴ Lise-Marie LACROIX, Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie :Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée *Thèse soutenue à Toulouse* **2008**.
- ²⁵ Maenosono, S.; Saita, S., Theoretical assessment of FePt nanoparticles as heating elements for magnetic hyperthermia. *IEEE Transactions on Magnetics* **2006**, 42, (6), 1638-1642.
- ²⁶ Hornak, J. P.: The basics of MRI. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/>
- ²⁷ Coroiu, I., Relaxivities of different superparamagnetic particles for application in NMR tomography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 201, 449-452.
- ²⁸ Jeyadevan, B.; Urakawa, K.; Hobo, A.; Chinnasamy, N.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Djayaprawira, D. D. J.; Tsunoda, M.; Takahashi, M., Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **2003**, 42, (4A), L350-L352.

- ²⁹ Jeyadevan, B.; Hobo, A.; Urakawa, K.; Chinnasamy, C. N.; Shinoda, K.; Tohji, K., Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, (10), 7574-7576.
- ³⁰ Sato, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K., Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, 289, 1-4.
- ³¹ Sasaki, Y.; Mizuno, M.; Yu, A. C. C.; Miyauchi, T.; Hasegawa, D.; Ogawa, T.; Takahashi, M.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Sato, K.; Hisano, S., Chemically synthesized L1(0)-type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly. *Ieee Transactions on Magnetics* **2005**, 41, (2), 660-664.
- ³² Nguyen, H. L.; Howard, L. E. M.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Ross, I. M.; Serres, A.; Burckstummer, H.; Evans, J. S. O., Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (48), 5136-5143.
- ³³ Howard, L. E. M.; Nguyen, H. L.; Giblin, S. R.; Tanner, B. K.; Terry, I.; Hughes, A. K.; Evans, J. S. O., A synthetic route to size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (29), 10140-10141.
- ³⁴ Zafiropoulou, I.; Tzitzios, V.; Boukos, N.; Niarchos, D., Ordering kinetics of chemically synthesized FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 316, (2), E169-E172.
- ³⁵ Kang, S. S.; Jia, Z. Y.; Shi, S. F.; Nikles, D. E.; Harrell, J. W., Easy axis alignment of chemically partially ordered FePt nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2005**, 86, (6).
- ³⁶ Harrell, J. W.; Kang, S.; Jia, Z.; Nikles, D. E.; Chantrell, R.; Satoh, A., Model for the easy-axis alignment of chemically synthesized L1₀ FePt nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, (20).
- ³⁷ Jia, Z. Y.; Kang, S.; Shi, S.; Nikles, D. E.; Harrell, J. W., Size effect on L1₀ ordering and magnetic properties of chemically synthesized FePt and FePtAu nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, (10).
- ³⁸ Kang, S.; Harrell, J. W.; Nikles, D. E., Reduction of the fcc to L1₀ ordering temperature for self-assembled FePt nanoparticles containing Ag. *Nano Letters* **2002**, 2, (10), 1033-1036.
- ³⁹ Kang, S. S.; Nikles, D. E.; Harrell, J. W., Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt-Ag nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, (10), 7178-7180.
- ⁴⁰ Yan, Q. Y.; Kim, T.; Purkayastha, A.; Ganesan, P. G.; Shima, M.; Ramanath, G., Enhanced chemical ordering and coercivity in FePt alloy nanoparticles by Sb-doping. *Advanced Materials* **2005**, 17, (18), 2233-2237.
- ⁴¹ Bernas, H.; Attane, J. P.; Heinig, K. H.; Halley, D.; Ravelosona, D.; Marty, A.; Auric, P.; Chappert, C.; Samson, Y., Ordering intermetallic alloys by ion irradiation: A way to tailor magnetic media. *Physical Review Letters* **2003**, 91, (7).

- ⁴² Fassbender, J.; Ravelosona, D.; Samson, Y., Tailoring magnetism by light-ion irradiation. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2004**, 37, (16), R179-R196.
- ⁴³ Lai, C. H.; Yang, C. H.; Chiang, C. C., Ion-irradiation-induced direct ordering of L1₀ FePt phase. *Applied Physics Letters* **2003**, 83, (22), 4550-4552.
- ⁴⁴ Wiedwald, U.; Klimmer, A.; Kern, B.; Han, L.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Fauth, K., Lowering of the L1₀ ordering temperature of FePt nanoparticles by He⁺ ion irradiation. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, (6).
- ⁴⁵ Seetala, N. V.; Harrell, J. W.; Lawson, J.; Nikles, D. E.; Williams, J. R.; Isaacs-Smith, T., Ion-irradiation induced chemical ordering of FePt and FePtAu nanoparticles. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, 241, (1-4), 583-588.
- ⁴⁶ Liu, C.; Wu, X. W.; Klemmer, T.; Shukla, N.; Weller, D., Reduction of sintering during annealing of FePt nanoparticles coated with iron oxide. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (3), 620-625.
- ⁴⁷ Yamamoto, S.; Morimoto, Y.; Ono, T.; Takano, M., Magnetically superior and easy to handle L1₀-FePt nanocrystals. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, (3).
- ⁴⁸ Kim, J.; Rong, C. B.; Lee, Y.; Liu, J. P.; Sun, S. H., From Core/Shell Structured FePt/Fe₃O₄/MgO to Ferromagnetic FePt Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (23), 7242-7245.
- ⁴⁹ Elkins, K.; Li, D.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Chen, K. H.; Liu, J. P., Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, (14), 2306-2309.
- ⁵⁰ Li, D. R.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Elkins, K.; Liu, J. P., Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (8).
- ⁵¹ Elkins, K.; Li, D.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Chen, K. H.; Liu, J. P., Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, (14), 2306-2309.
- ⁵² Rong, C. B.; Li, D. R.; Nandwana, V.; Poudyal, N.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Zeng, H.; Liu, J. P., Size-dependent chemical and magnetic ordering in L1₀-FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (22), 2984
- ⁵³ Rong, C. B.; Poudyal, N.; Chaubey, G. S.; Nandwana, V.; Skomski, R.; Wu, Y. Q.; Kramer, M. J.; Liu, J. P., Structural phase transition and ferromagnetism in monodisperse 3 nm FePt particles. *Journal of Applied Physics* **2007**, 102, (4).
- ⁵⁴ Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992.

Chapitre 5

Changement de phase au sein des NPs de FePt par irradiation par des ions He^+

L'irradiation est très souvent associée à l'introduction de désordre cristallin, pourtant sous certaines conditions, elle peut permettre ou faciliter l'ordre cristallin. Dans les couches minces de FePd, le changement de phase (de la phase A1 vers la phase $L1_0$, Chapitre 4 §V.2.b) via l'irradiation par des ions légers He^+ a été réalisé avec succès au laboratoire (INAC/SP2M/NM) en collaboration avec le CSNSM^{1,2}. Cette transition cristalline requiert la formation de lacunes qui sont obtenues par recuit à haute température (généralement utilisé) ou par l'irradiation. Ensuite, le processus de diffusion des lacunes dans le volume assure la réorganisation des atomes. Nous proposons dans ce chapitre de transposer aux NPs de FePt les résultats obtenus sur les couches minces de FePd. La méthode pourrait ainsi présenter une alternative intéressante aux recuits à haute température qui provoquent la coalescence des NPs.

D'autres protocoles indiqués dans la littérature utilisent l'irradiation avant l'étape de recuit car les lacunes créées permettent de baisser la température de recuit des NPs d'environ 100°C ^{3,4}. Cette baisse, certes significative, ne suffit pas à empêcher la coalescence des NPs étudiées lors de la deuxième phase de recuit ($T_{\text{recuit}} \approx 600^\circ\text{C}$ au lieu de 700°C). Notons également que ce protocole expérimental (irradiation, puis recuit) implique une physique sous-jacente sensiblement différente de la nôtre (irradiation et recuit). Quelle sera l'évolution des propriétés structurales et magnétiques des NPs de FePt en fonction de la dose d'irradiation d'ion He^+ reçue pendant que le recuit à 300°C ?

Notre étude a été menée dans le cadre de l'ANR P-NANO *CAMAIEU* de 2006 à 2008 en collaboration avec Olivier Plantevin et Hervé Cruguel du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay. La méthode de préparation des échantillons a été développée par V. Monnier et M. Delalande pendant la première année du contrat *CAMAIEU* à Grenoble. Les irradiations en elles-mêmes ont été effectuées à Orsay. Enfin j'ai réalisé les caractérisations structurales et magnétiques des échantillons à Grenoble et interprété les résultats obtenus (Figure 1).

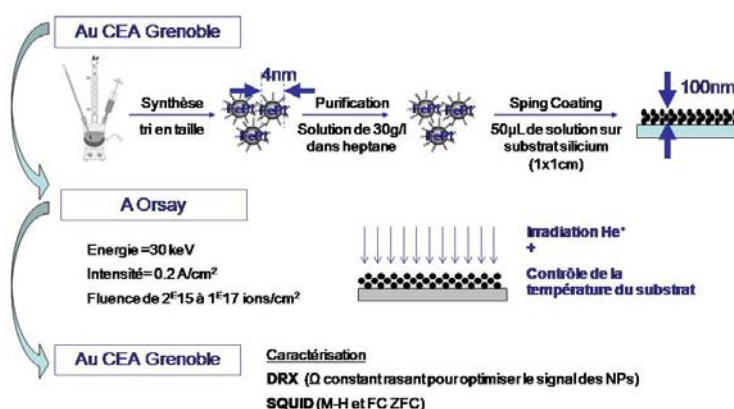


Figure 1 : Etapes des expériences sur les irradiations.

I. Sommaire

I.	Sommaire	112
II.	La mise en ordre assistée par irradiation	113
II.1.	L'irradiation appliquée aux couches minces	113
II.2.	Préparation des échantillons et irradiation des NPs	114
II.2.a.	Dépôt des NPs en films minces	115
II.2.b.	Irradiations au CSNSM	116
II.3.	Echantillons étudiés	116
III.	Propriétés structurales des NPs de 4nm irradiées à 300°C	118
III.1.	Mesure	118
III.2.	Exploitation et interprétation	119
III.2.a.	Diamètre de Scherrer et coalescence	119
III.2.b.	Paramètre de maille	120
III.3.	Conclusion	120
IV.	Propriétés magnétiques des NPs de 4nm irradiées à 300°C	121
IV.1.	Mesure	121
IV.2.	Exploitation des courbes FC-ZFC	121
IV.2.a.	Température de blocage T_B	121
IV.2.b.	Constante l'anisotropie effective K_{eff}	122
IV.3.	Exploitation des cycles d'hystérésis	123
IV.4.	Interprétations	124
IV.4.a.	Rôle limitant de la surface des NPs	124
IV.4.b.	Carbonisation des ligands	124
IV.4.c.	Conclusion	125
V.	Comparaison avec les autres lots : étude de la température et du type de NPs	126
V.1.	NPs de 4nm irradiées à 350°C (Lot C)	126
V.1.a.	Résultats issus des mesures de diffraction des rayons X	126
V.1.b.	Résultats des mesures magnétiques	127
V.2.	NPs poly-cristallines de 13nm (Lot D)	127
V.2.a.	Résultats des mesures DRX	127
V.2.b.	Résultats des mesures magnétiques	128
V.3.	NPs de FePt inhomogènes (Lot E)	128
V.3.a.	Résultats des mesures DRX	128
V.3.a.	Résultats des mesures magnétiques	129
VI.	Conclusion	130
VII.	Bibliographie	131

II. La mise en ordre assistée par irradiation

II.1. L'irradiation appliquée aux couches minces

Nous nous sommes intéressés à l'irradiation par des ions légers car cette technique a donné des résultats très prometteurs sur des couches minces de FePd élaborées couche par couche (ordre directionnel à courte distance). Ces études conduites au sein du laboratoire SP2M/NM en partenariat avec le CSNSM¹ ont montré que l'irradiation des couches minces de FePd par des ions He^+ de faibles énergies (30 à 130 keV) à une température modérée (300°C) permet d'en améliorer l'ordre chimique². Les études expérimentales ont été complétées par des simulations numériques de type Monte Carlo pour déterminer les mécanismes mis en œuvre. Après irradiation, les domaines chimiquement ordonnés attendus apparaissent suivant les trois variants possibles. Effectivement, si une couche mince de FePd ne présente pas d'ordre chimique à courte distance initiale, les zones ordonnées peuvent se développer dans les trois directions ce qui empêche le développement d'une anisotropie unidirectionnelle globale de l'échantillon (Figure 2-a). Bernas *et al.*¹ ont montré que la seule pré-existence d'un ordre directionnel à courte distance permet la sélection d'un seul variant (Figure 2-b).

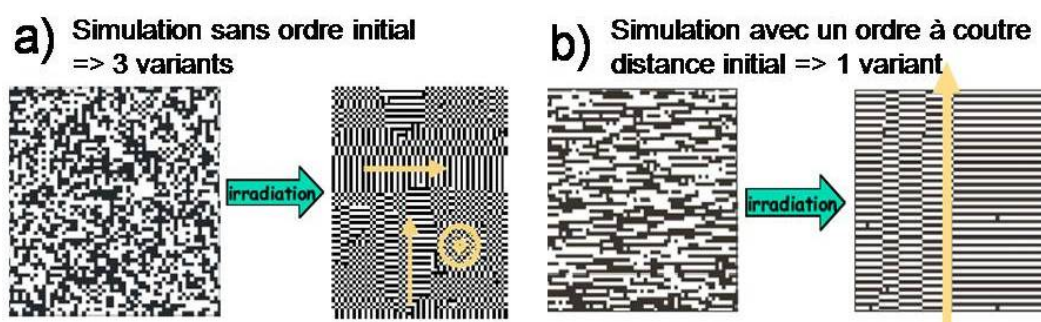


Figure 2: Simulations Monte Carlo sur des couches minces de FePd après irradiation d'ions He^+ , 1pixel représente un atome de Fe ou de Pd suivant sa couleur. (a) couche mince désordonnée avant irradiation (b) couche mince avec un ordre à courte distance avant irradiation¹.

La situation serait a priori différente pour des particules de FePt nanométriques. En effet, il est vraisemblable que la taille limitée des nanoparticules ne permette pas la nucléation et la croissance de plusieurs variants (Figure 3)⁵. On s'attend donc, en deçà d'un diamètre critique (inconnu), à la présence d'un seul variant par particule, sans alignement de ces variants d'une particule à l'autre. Les températures utilisées (300°C) pour permettre la mobilité des lacunes créées par l'irradiation étant trop faibles pour conduire à la coalescence des particules, cette technique permettrait d'obtenir des nanoparticules de FePt chimiquement ordonnées sans détériorer leur dispersion en taille, ni leur organisation sur le substrat.

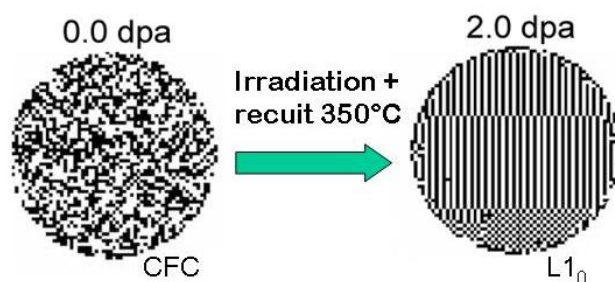


Figure 3: Simulation Monte Carlo sur une NP de FePt monocristalline de 10nm après irradiation d'ions He^{+5} .

Lors de l'étude sur les couches minces, un certain nombre de paramètres ont été discutés et les processus physiques mis en jeu lors de l'irradiation ont été explorés¹ :

- l'énergie des ions est suffisamment élevée pour que les ions traversent l'échantillon sur une centaine de nanomètres d'épaisseur et qu'il n'y a pas d'implantation d'hélium dans les particules.
- l'énergie transférée aux atomes de l'échantillon lors de la collision avec les ions He^+ est très faible. Il n'y aura pas de cascade de collisions et le déplacement d'un atome ayant subi une collision sera limité à une, voire deux, distances interatomiques.
- la faible interaction entre les ions He^+ et l'échantillon (le nombre d'atomes déplacés est d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ atome.ion⁻¹.nm⁻¹) conduit à un nombre limité de défauts par ion incident et ne conduit pas à des dommages irréversibles pour la structure cristallographique du matériau dans les couches minces.

L'irradiation de l'alliage désordonné par les ions He^+ conduit à la création de paires « atomes interstitiel-lacune » (paires de Frenkel) qui peuvent soit se recombiner, soit rester stables. Environ 10% des paires de Frenkel échappent à une recombinaison rapide, demeurent et provoquent une sur-saturation de lacunes dans le matériau. Le déplacement de ces lacunes implique un grand nombre d'échanges entre les atomes du matériau et cela va conduire à une restructuration cristalline. Afin d'augmenter la mobilité des lacunes créées par l'irradiation, il est nécessaire de chauffer l'échantillon à une température modérée, typiquement de l'ordre de 300°C. La mise en ordre chimique est induite grâce à la diffusion de lacunes uniquement. Le chemin suivi par une lacune dépend statistiquement des énergies des différentes liaisons (Fe-Fe, Fe-Pt et Pt-Pt) créées et rompues, et conduira à la formation de la phase thermodynamiquement stable $L1_0$.

Notons que la description que nous proposons des mécanismes mis en œuvre implique d'effectuer le recuit à 300°C pendant l'irradiation, d'optimiser la mobilité des lacunes formées, et donc le nombre d'échanges entre atomes au sein du matériau irradié. De plus, on évite les recombinaisons des lacunes créées et la formation d'agglomérats de lacunes (plus stables qu'une lacune isolée).

II.2. Préparation des échantillons et irradiation des NPs

Pour des énergies de 30 keV, les ions hélium ont une profondeur de pénétration de l'ordre de 100 nm dans FePt. Afin d'irradier de façon homogène toute l'épaisseur de l'échantillon, il est nécessaire que l'épaisseur du dépôt de nanoparticules de FePt soit inférieure à 100 nm. Mais il faut également qu'elle soit suffisante pour que la quantité de matière déposée permette les caractérisations structurales (DRX) et magnétique (SQUID). Des échantillons spécifiques sont donc requis pour concilier ces exigences : une couche mince de nanoparticules d'une épaisseur de 100 nm.

II.2.a. Dépôt des NPs en films minces

Il existe plusieurs techniques de dépôts (Chapitre 4) permettant d'obtenir des films homogènes en épaisseur. Par exemple, la technique de *dip-coating* est utilisée pour fabriquer une monocouche de particules de FePt sur un substrat de silicium thermiquement oxydé. Shukla *et al.* ont montré qu'une monocouche uniforme de particules auto-organisées sur une centaine de nm^2 est réalisable⁶. Si cette technique de dépôt permet d'obtenir une couche uniforme où l'environnement de chaque particule est contrôlé (réseau hexagonal), une monocouche n'est pas suffisante pour effectuer des mesures de diffraction X ou de magnétométrie dans les conditions du laboratoire.

D'autres méthodes telles que le dépôt « couche par couche » auraient pu être mises en place dans cette étude : couches alternées de NPs et polymère⁷, dépôt successif de monocouche de NPs avec la méthode de Langmuir-Blodgett⁸... Nous avons choisi le dépôt par *spin-coating* à la tournette, car il est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir une couche uniforme de particules sur une grande surface.

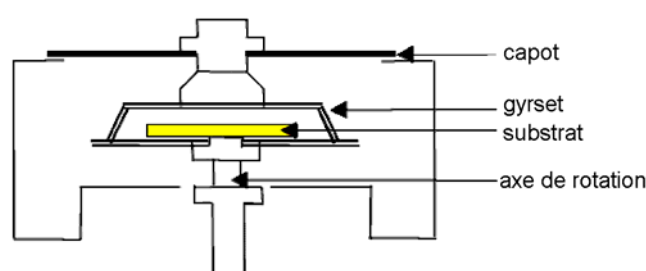


Figure 4: Schéma du *spin-coater* équipé d'une *gyrset*.

Pour que le dépôt soit de bonne qualité et que la formation d'îlots ne soit pas observée, deux facteurs sont importants : la mouillabilité du solvant sur le substrat et le contrôle de l'évaporation du solvant. Pour répondre au premier critère, le substrat de silicium cristallin ($10 \times 10 \text{ mm}$) avec une couche de SiO_2 native est dégraissé dans l'acétone aux ultrasons puis séché. La solution de NPs est dispersée dans de l'hexane et filtrée avec une membrane PTFE (poly-tétrafluoroéthylène=téflon) à $0,2 \mu\text{m}$. Pour minimiser l'évaporation du solvant pendant le dépôt, celui-ci est effectué à pression de vapeur saturante grâce à l'utilisation d'un couvercle appelé *gyrset* (Figure 4).

Les dépôts ont été réalisés par Virginie Monnier sur un *spin-coater* (Suss RC8 Spin-Coater) de l'Institut Néel (Grenoble). Les travaux de Kodama *et al.* ont montré que l'épaisseur du film de nanoparticules augmente linéairement avec la concentration en particules de la solution⁹. Afin de pouvoir obtenir des films de l'ordre de 100 nm d'épaisseur, la concentration en particules doit être de 35 g/l . Une étude préliminaire a montré que les valeurs optimales des paramètres du dépôt sont : une accélération de 4000 tr/min.s puis 3 secondes à 3000 tr/min . L'épaisseur du film de nanoparticules a été confirmée en mesurant le profil de la tranchée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Avec une lame de scalpel, une tranchée d'environ $10 \mu\text{m}$ de largeur est réalisée dans le dépôt. La planéité du fond de la tranchée et les observations au MEB montrent que la lame de scalpel a bien atteint la surface du silicium sans la rayer. La rugosité du film, estimée à 4 nm , a été mesurée à partir d'images AFM de la surface du film.

II.2.b. Irradiations au CSNSM

Les irradiations ont été effectuées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay par Olivier Plantevin sur l'accélérateur IRMA¹⁰ (Figure 5).



Figure 5: Photo de la salle et du bâti d'irradiation.

Plusieurs séries d'irradiations ont été réalisées à des températures de 300°C ou 350°C, sur des échantillons issus de la synthèse « nitrile »¹¹ (NPs monocristallines de 4nm et NPs polycristallines de 13nm, voir chapitre 2) ou du protocole de S. Sun¹² (NPs cœur/coquille décrites dans le chapitre 1). Dans chaque lot la température du recuit est fixée et les NPs proviennent de la même fraction de la synthèse. Le paramètre variant entre les échantillons d'un même lot est la dose d'irradiation uniquement (de 2×10^{14} à 1×10^{17} ions/cm²). La densité de courant du faisceau d'ions He^+ utilisée est de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les faibles fluences et 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les fluences supérieures à 5×10^{16} ions/cm². Celle-ci a été légèrement modifiée pour que la durée de l'irradiation reste raisonnable (inférieure à 6 h) même si un léger échauffement pourrait y être associé. Dans la mesure où le four utilisé pour chauffer les échantillons est régulé à 300°C (ou 350°C), la variation éventuelle d'un ou deux degrés potentiellement associée à la variation du courant d'irradiation ne faussera pas les résultats.

Pour irradier avec différentes doses les trois à quatre échantillons introduits simultanément dans le bâti, les échantillons sont progressivement démasqués. Au départ tous les échantillons sont masqués et amenés à la température de recuit (300°C). Ensuite l'échantillon qui recevra la plus grande fluence (4) est démasqué et reçoit la dose tel que $\text{Dose} = D_{\text{max}}(4) - D_{\text{max}}(3)$. Ensuite on démasque l'échantillon (3) et on irradie les échantillons 4 et 3 de la dose nécessaire ($\text{Dose} = D_{\text{max}}(3) - D_{\text{max}}(2)$). Cela est répété jusqu'à l'échantillon témoin (noté T) qui ne recevra pas d'irradiation. Ce dernier permettra de décorrélérer l'influence de l'irradiation de celle du recuit seul.

II.3. Échantillons étudiés

Le Tableau 1 classe tous les échantillons par lot. Seule la dose d'irradiation varie entre les échantillons d'un même lot. Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur les propriétés structurales (§III) et magnétiques (§IV) des petites NPs de 4nm irradiées à 300°C (Lot A et B). Les conclusions de cette première étude seront ensuite discutées au travers de l'étude d'autres lots où la température de recuit (lot C, 350°C) et la nature des NPs seront différentes (lot D, NPs polycristallines de 13nm et lot C, NPs cœur/coquille).

Lot synthèse	Echantillon	Irradiation (ions/cm ²)	Température (°C)
A NPs de 4nm VM123-6	A0	*	300°C
	AT	0	
	A215	2x10 ¹⁵	
	A216	2x10 ¹⁶	
	A117	1x10 ¹⁷	
B NPs de 4nm VM165-7	B0	*	300°C
	BT	0	
	B416	4x10 ¹⁶	
	B117	1x10 ¹⁷	
C NPs de 4nm VM165-7	C0 (=B0)	*	350°C
	CT	0	
	C216	2x10 ¹⁶	
	C417	4x10 ¹⁷	
D NPs de 13nm Grosses NPs VM165-3	C0	*	300°C
	C216	2x10 ¹⁶	
	C416	4x10 ¹⁶	
	C417	4x10 ¹⁷	
E NPs de 5nm Protocole de S. SUN ¹²	E0	*	300°C
	E416	4x10 ¹⁶	
	E117	1x10 ¹⁷	

Tableau 1: Ensemble des échantillons irradiés avec la description des conditions expérimentales.

*Particules après synthèse ni recuites, ni irradiées.

III. Propriétés structurales des NPs de 4nm irradiées à 300°C

III.1. Mesure

Afin de quantifier l'ordre chimique à longue distance des nanoparticules de FePt après irradiation, nous avons procédé à des mesures de diffraction de rayons X. Les couches de nanoparticules de FePt étant peu épaisses (100 nm), les mesures sont effectuées sur un diffractomètre dont l'optique est adaptée aux couches minces (faisceau diffracté parallèle). Afin de minimiser le signal provenant du substrat, l'angle d'incidence ω a été fixé à 3° et ne changera pas pendant la mesure. L'angle 2θ décrira la gamme d'angle de 20° à 120° . Le diffractogramme attendu est similaire à ceux obtenus avec un protocole standard de poudre (le principe de fonctionnement et les protocoles standards sont décrits au chapitre 2 §II.4.b et rappelés en annexe 3)

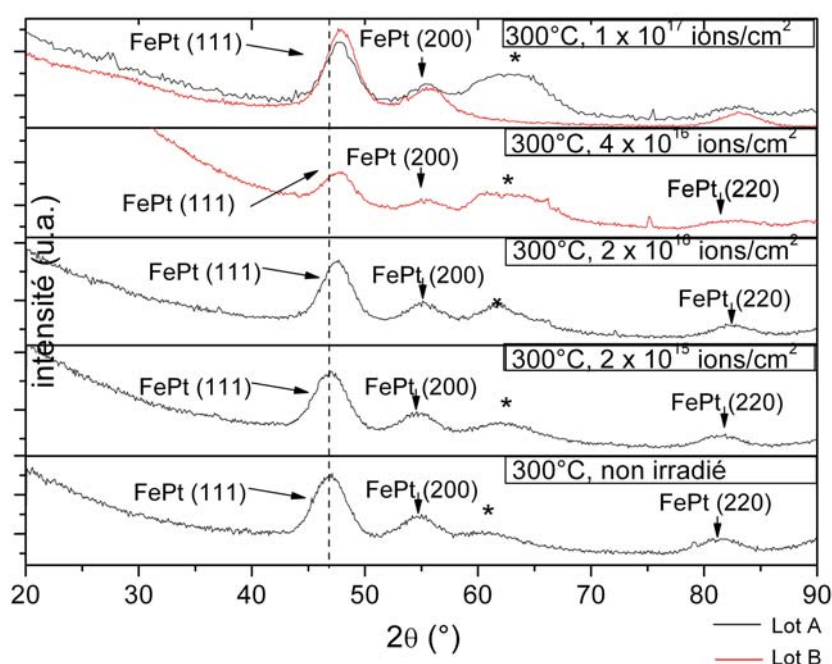


Figure 6: Diffractogramme de poudre des échantillons témoins et des échantillons irradiés de NPs de FePt de 4nm des lots A (courbes noires) et B (courbes rouges).

La Figure 6 présente les diagrammes de diffraction des films minces de nanoparticules de FePt irradiés dans les conditions présentées dans le Tableau 1. Pour tous les échantillons, aucun des pics de surstructure caractéristiques de la phase chimiquement ordonnée $L1_0$ n'est observé (voir chapitre 1 §I). Ce résultat était attendu pour les deux échantillons témoins : ceux qui n'ont reçu aucun traitement (A0 et B0) et ceux qui n'ont subi qu'un recuit à 300°C (AT et BT). Par contre, on pouvait s'attendre à obtenir la phase $L1_0$ pour les échantillons fortement irradiés : ceux ayant subi une fluence de 1×10^{17} ions/cm² ont reçu trois fois la dose permettant la création de l'ordre chimique complet dans les couches minces¹. D'après les mesures de DRX, il semble donc que la mise en ordre chimique par irradiation soit plus difficile (ou moins efficace) pour les nanoparticules que pour les couches minces.

III.2. Exploitation et interprétation

L'exploitation des résultats est comparable à celle décrite dans le chapitre 2 pour les NPs de FePt après synthèse. En effet, aucun pic de surstructure n'est observé, nous sommes encore en présence de NPs en phase désordonnée. Avec le logiciel *fullprof*, le paramètre de maille « a » et la taille de Scherrer « D_{Scherrer} » sont déterminés.

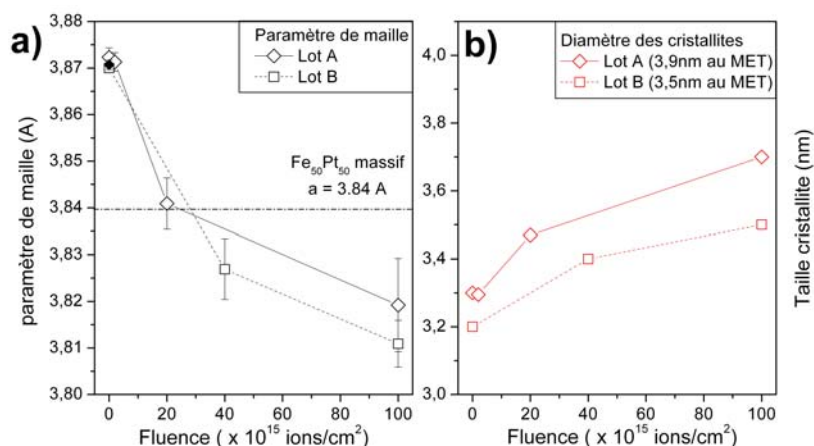


Figure 7: Exploitation des mesures DRX des échantillons NPs de FePt de 4nm : lot A (diamant) et B (carré) ; (a) paramètre de maille et (b) diamètres de Scherrer

III.2.a. Diamètre de Scherrer et coalescence

Le diamètre de Scherrer, calculé à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction (chapitre 2 §III.2.c et annexe 3), nous renseigne sur la taille des cristallites. Dans le cas de particules monocristallines, comme ici, le diamètre de Scherrer correspond au diamètre des NPs. Les échantillons A0 et B0 (non irradiés) correspondent à des nanoparticules de diamètres respectifs 3,9 nm et 3,5 nm (mesuré au TEM), dont les tailles de cristallites sont de 3,3 et 3,2 nm. La petite différence observée (7%) est certainement due aux couches atomiques de surface de la particule dont le réseau d'atomes n'est pas parfaitement cristallisé, ou du moins pas en épitaxie avec le cœur de la particule.

Qu'en est-il des NPs irradiées ? Les NPs sont initialement monocristallines, aussi une évolution significative du diamètre de Scherrer peut être reliée à la coalescence des NPs. Les diamètres de Scherrer des lots A et B après irradiation maximum ($1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$) n'ont augmenté que de 5,7% et 5,8% respectivement (Figure 7-b). Après irradiation, les NPs sont toujours monocristallines ; en première approximation elles n'ont pas coalescé entre elles.

Des mesures complémentaires par microscopie (MEB) confirment l'absence de coalescence des NPs dans les couches épaisses irradiées. La surface du dépôt est toujours plate comme en attestent les images obtenues par MEB sur des dimensions micrométriques, et la granulosité des NPs individuelles est toujours visible (Figure 8).

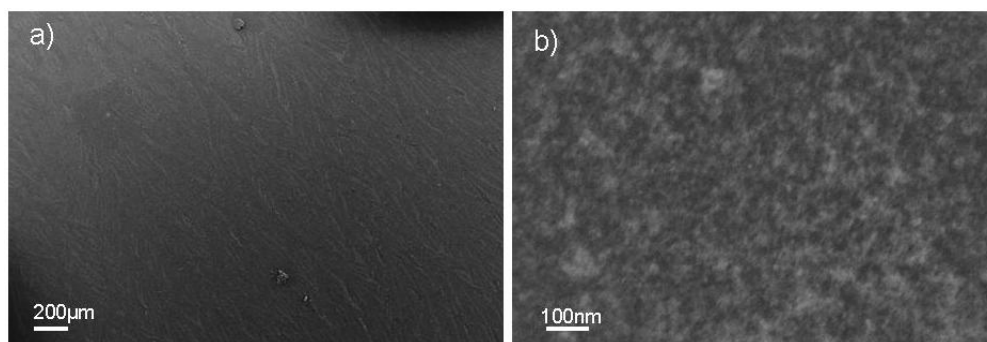


Figure 8: Image MEB du dépôt de NPs après irradiation à 1×10^{17} ions/cm² à grande (a) et petite échelle (b).

III.2.b. Paramètre de maille

L'alliage de FePt ne présente pas en DRX les pics caractéristiques de la phase $L1_0$, seuls les 5 pics de la phase désordonnée sont identifiables. Cependant, une faible variation du paramètre de maille des alliages après irradiation est observée. La diminution du paramètre de maille de l'alliage au sein de la NP peut être due :

- soit à l'augmentation du pourcentage en fer dans le cœur cristallin de la NP, pouvant correspondre à la migration du fer de la couche atomique de surface de la nanoparticule vers le volume cristallin de la particule. Suivant cette hypothèse, le pourcentage en fer dans le volume cristallin de l'échantillon A s'accroîtrait de 42% (sans irradiation) à 55% ($1 \cdot 10^{17}$ ions/cm²).
- Soit à un début d'ordre chimique à courte distance dans l'alliage (donc sans permettre d'observation de pic de surstructure). Dans cette hypothèse, l'ordre chimique dans la particule de l'échantillon A varierait de 0% (sans irradiation) à 30%^a ($1 \cdot 10^{17}$ ions/cm²)

La migration et la cristallisation du fer de surface correspondent à l'accroissement observé au niveau du diamètre de Scherrer.

III.3. Conclusion

En utilisant les mesures par réflectivité, les caractérisations DRX ont pu être menées à bien malgré la faible quantité de matière (couche mince de 100 nm de NPs sur une surface de 1 cm²). Les résultats obtenus permettent de conclure que les NPs ne se sont pas agrégées après irradiation (même après de fortes doses, 1×10^{17} ions/cm²) ou/et chauffage à 300°C. La variation du paramètre de maille des NPs au cours de l'irradiation laisse supposer qu'un changement structural a eu lieu. Il faut, avant d'aller plus loin, analyser les propriétés magnétiques de ces échantillons.

^a Ce « pourcentage d'ordre » est calculé à partir des paramètres de maille de la phase ordonnée (3,81 Å ; 3,70 Å pour un ordre de 100%) et désordonnée (3,84 Å pour un ordre de 0%) dans l'hypothèse que la variation du paramètre de maille soit linéaire avec le % d'ordre. Cette estimation est donc très approximative.

IV. Propriétés magnétiques des NPs de 4nm irradiées à 300°C

IV.1. Mesure

Les mesures magnétiques sont effectuées après les caractérisations DRX car l'échantillon est découpé avec une pointe diamant pour correspondre aux dimensions standards des échantillons pour le SQUID (5x5mm environ). L'épaisseur du dépôt est identique pour les échantillons observés d'un même lot, et les surfaces découpées sont très proches : il est donc possible de comparer les mesures magnétiques effectuées sur un même lot les unes aux autres en valeurs relatives. Pour tous les échantillons, les mêmes caractérisations magnétiques ont été réalisées (les protocoles complets sont au chapitre 2) :

- Courbe ZC-ZFC reliant la variation de température à l'aimantation des NPs. La température de blocage T_B est déduite.
- Le cycle d'hystérésis à 6K reliant le champ appliqué à l'aimantation des NPs. Dans la mesure où pour tous les échantillons $T_{\text{mesure}} < T_B$, on pourra déduire des cycles d'hystérésis les valeurs de H_c et M_s .

IV.2. Exploitation des courbes FC-ZFC

IV.2.a. Température de blocage T_B

Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur l'évolution de la température de blocage T_B . Les courbes ZFC des deux lots d'échantillons sont présentés sur la Figure 9 (moment magnétique normalisé). Le graphique en insert relie T_B à la fluence d'irradiation. On note en premier lieu une augmentation des températures de blocage avec la fluence accompagné d'un élargissement significatif de la largeur du pic. On peut se demander si celui-ci correspond à une simple homothétie de la distribution des anisotropies effectives des nanoparticules avec l'accroissement de ces anisotropies, ou bien s'il correspond à un élargissement relatif de la distribution des constantes d'anisotropie de l'assemblée de NPs.

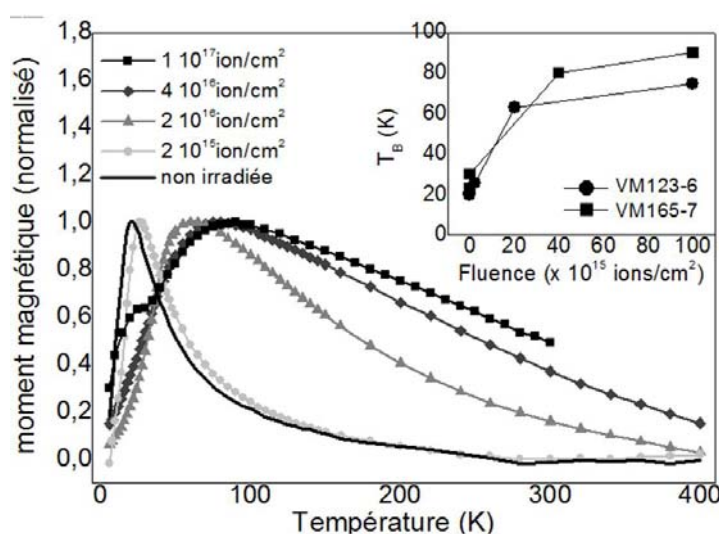


Figure 9: Courbes ZFC normalisées pour les échantillons A. (insert) graphe reliant la température de blocage T_B à la fluence, pour les échantillons A (ronds) et B (Carré).

Comme déjà mentionné au chapitre 2 §III.2, la température de blocage est reliée au volume magnétique moyen $\langle V \rangle$ des NPs et à la constante d'anisotropie effective K_{eff} de l'alliage par l'Équation 1. Nous préférons baser nos raisonnements sur K_{eff} , plutôt que sur T_B , pour prendre en compte les faibles variations de volumes magnétiques. Notons, qu'au regard de la faiblesse des variations de volume, ce choix n'affecte guère les conclusions qualitatives de l'étude.

Équation 1 Relation entre les énergies E_T et E_B dans les conditions de mesures.

$$E_T(T=T_B)=E_B \rightarrow k_B T_B \ln(t_m f_0) = K_{eff} \langle V \rangle$$

avec $\langle V \rangle$ le volume magnétique moyen des NPs, K_{eff} constante d'anisotropie effective moyenne, t_m le temps de mesure et f_0 la fréquence d'essai, dont la valeur typique est de 10^9 Hz.

IV.2.b. Constante l'anisotropie effective K_{eff}

Il est possible de calculer les constantes d'anisotropie des échantillons en faisant l'hypothèse que les variations du volume cristallin correspondent à celles du volume magnétique (Tableau 2). Cette hypothèse n'est pas dénuée de sens car, pendant le traitement, les ligands sont probablement « dénaturés »¹³ - détruits mais pas évacués du substrat - permettant aux atomes de fer en surface de contribuer à l'aimantation globale de la nanoparticule. En effet, du fait des liaisons établies avec les atomes d'oxygène des ligands (-COO de AO), les atomes de fer de surface liés aux ligands ne contribuent pas à l'aimantation globale de la nanoparticule¹⁴. Sous irradiation cette liaison est rompue et les atomes le fer de surface contribuent à l'aimantation. Si cette hypothèse est juste, on observera – après irradiation - une augmentation de l'aimantation à saturation (IV.3.)

Ces analyses supposent que les NPs soient magnétiquement découplées les unes les autres. Cette hypothèse a été validée pour les NPs avant recuit grâce aux simulations numériques des mesures magnétiques (Chapitre 2 §IV.2.X).

Echantillon	Fluence	T_B (K)	$\langle D \rangle$ (nm)	K_{eff} (J/m ³)
A0	*	21	3,3	$6,8 \times 10^6$
AT	0	20	3,3	$6,5 \times 10^6$
A215	2×10^{15}	26	3,4	$7,7 \times 10^6$
A216	2×10^{16}	62	3,6	$1,6 \times 10^7$
A117	1×10^{17}	75	3,7	$1,7 \times 10^7$
B0	*	23	3,2	$8,2 \times 10^6$
BT	0	30	3,2	$1,7 \times 10^7$
B416	4×10^{16}	77	3,4	$2,3 \times 10^7$
B117	1×10^{17}	90	3,5	$2,5 \times 10^7$

Tableau 2: Résultats et analyses des grandeurs issues des courbes FC-ZFC combinées aux données sur le diamètre cristallin ($\langle D \rangle$) pour déterminer les constantes d'anisotropies effectives (K_{eff}). *Particules après synthèse, ni recuites à 300°C, ni irradiées

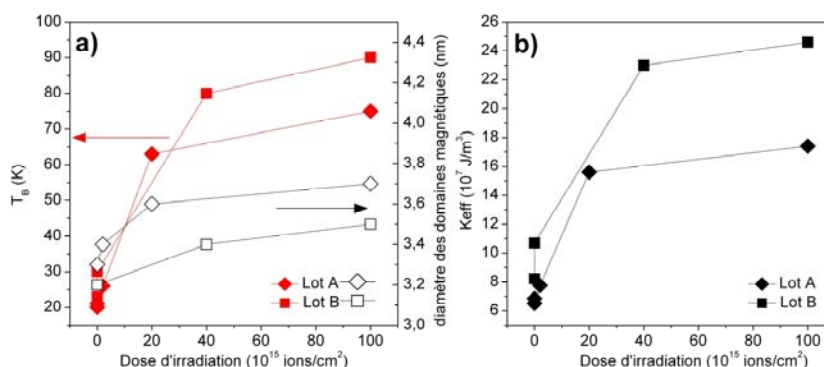


Figure 10 : Graphe reliant (a) la température de blocage et le diamètre magnétique ; (b) la constante d'anisotropie effective (K_{eff}) à la dose d'irradiation. Lots A (diamant) et lot B (Carré).

Les variations de la température de blocage observées suivent celle de la constante d'anisotropie effective. On observe dans l'évolution de ces paramètres 3 zones de comportements différents en fonction de la dose d'irradiation (Figure 10) :

- Une dose d'irradiation minimale est nécessaire pour commencer à modifier les propriétés magnétiques des NPs (notion de dose seuil, $D_s \approx 2 \times 10^{15}$ ions/cm²). Pour des fluences 10^{14} ions/cm² aucune évolution n'est observée.
- Une augmentation continue de K_{eff} en fonction de la dose d'irradiation (de 2×10^{15} ions/cm² à 4×10^{16} ions/cm²).
- Un palier pour les fortes doses : la température de blocage s'accroît plus lentement avec la fluence au-delà d'une dose limite ($D_L \approx 4 \times 10^{16}$ ions/cm²). Pour la fluence maximale appliquée (1×10^{17} ions/cm²), la température de blocage obtenue est de 90K et reste très en dessous des valeurs attendues pour la phase $L1_0$.

Les calculs réalisés ici correspondent à des moyennes et ne prennent pas en compte les distributions de la constante d'anisotropie ou de volume magnétique au sein de l'échantillon.

IV.3. Exploitation des cycles d'hystérésis

Les mesures de tous les cycles d'hystérésis ont été effectuées à 6K, température à laquelle tous les échantillons sont non superparamagnétiques. Comme il a été détaillé dans le chapitre 2, un certain nombre de paramètres peuvent être dégagés de ces mesures. Ceux-ci sont reportés dans le Tableau 3. Il n'est pas possible d'accéder à l'aimantation volumique de l'alliage, mais les masses de NPs analysées sont comparables entre les échantillons d'un même lot et les variations relatives de l'aimantation à saturation (M_s) peuvent être discutées de manière pertinente.

Echantillon	Fluence	H_c (Oe)	$S=M_r/M_s$	M_s (emu)
A0	*	2200	-	-
AT	0	1500	0,37	2,5E-05
A215	2×10^{15}	750	0,31	4,6E-05
A216	2×10^{16}	970	0,51	5,4E-05
A117	1×10^{17}	450	0,34	7,3E-05
B0	*	300	0,47	-
BT	0	275	0,57	6,7E-05
B416	4×10^{16}	600	0,44	5,4E-05
B117	1×10^{17}	600	0,35	6,1E-05

Tableau 3 : Grandeurs issues des cycles d'hystérésis mesuré à 6K.

*Particules après synthèse, ni recuites à 300°C, ni irradiées.

L'accroissement de l'aimantation à saturation des échantillons irradiés est cohérent avec les mesures et hypothèses déjà effectuées. Les nanoparticules présentent une couche de surface dont les atomes de fer ne contribuent pas à l'aimantation globale à cause de l'interaction avec les ligands. A cette échelle, le fer de surface représente environ 30% du fer de la NP. Aussi, le fer de surface disponible suite à l'irradiation entraîne d'une part l'accroissement de l'aimantation de l'échantillon, et d'autre part une augmentation du volume magnétique (corrélé à l'évolution du diamètre de Scherrer).

On remarquera que l'augmentation observée de la constante d'anisotropie effective est en contradiction avec la baisse du champ coercitif. Les valeurs obtenues de M_s sont cependant trop approximatives pour faire des calculs sur la base du modèle de Stoner-Woltfart, ($H_c \propto K/M$). En effet, les dépôts par voie chimique ne permettent pas d'avoir la masse de NPs déposées avec précision.

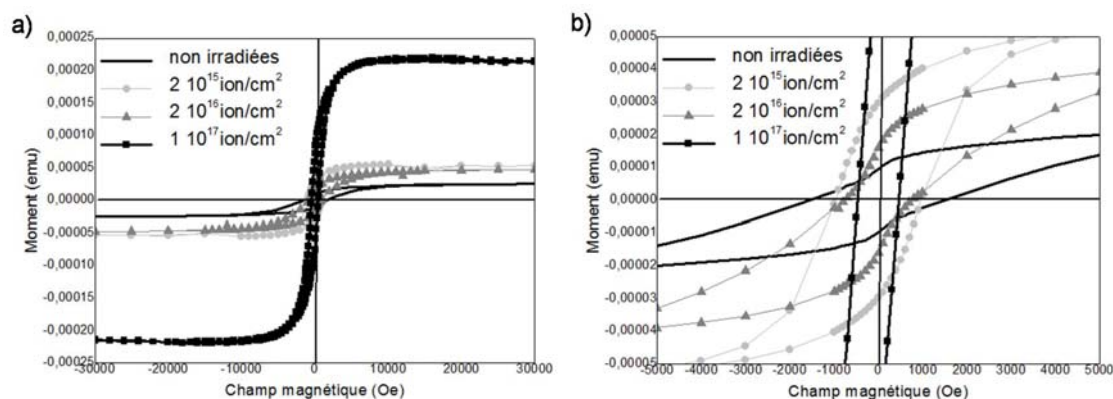


Figure 11 : (a) Cycles d'hystérésis des échantillons du lot A et (b) zoom autour des faibles champs pour mettre en évidence l'évolution de H_c .

IV.4. Interprétations

IV.4.a. Rôle limitant de la surface des NPs

Comment expliquer ces résultats par rapport à ceux obtenus sur les couches minces ? Dans les couches minces de 10-50 nm de FePd, l'ordre chimique total est obtenu pour des fluences d'irradiation de 2×10^{16} ions/cm², tandis que pour les NPs de FePt, les phénomènes de mise en ordre sous irradiation sont bien moins efficaces.

Ceci pourrait être dû à la structure très particulière des couches minces synthétisées au laboratoire¹. L'ordre chimique unidirectionnel et préexistant à courte distance est la base de la sélection d'un seul variant lors de la mise en ordre par irradiation. Cependant notre sentiment est que cette présélection est superflue dans le cas de particules nanométriques. Un seul variant peut se développer dans le faible volume disponible, pour des raisons cinétiques et -éventuellement- thermodynamiques.

La raison du manque d'efficacité dans les NPs viendrait de leur taille elle-même. En effet, l'évènement initial - création de la paire interstitiel-lacune - introduit localement du désordre. La mise en ordre chimique n'est induite que par le déplacement de ces lacunes dans le matériau¹. Dans une NP, la lacune va très rapidement rencontrer la surface et disparaître, diminuant fortement l'efficacité de la deuxième partie du processus. Aussi, après une première période « positive », où l'augmentation des propriétés magnétiques est observée, l'évènement initial créateur de désordre n'est plus compensé et les propriétés de l'alliage n'évoluent plus. Ces explications rendent compte des deux phénomènes observés : dose seuil (D_s) et dose limite (D_l).

IV.4.b. Carbonisation des ligands

La carbonisation des molécules organiques sous irradiation est un phénomène décrit dans la littérature¹³ et qui a également lieu dans cette étude. Cependant, la matière constituant les ligands organiques n'est pas éliminée, ni par l'irradiation ni par la température appliquée à l'échantillon. On peut parler de carbonisation des ligands ou du fait qu'ils sont « dénaturés ». Ils peuvent donc toujours jouer leur rôle de séparateur entre les NPs et empêcher leur coalescence. Néanmoins, la dégradation des ligands ne semble pas être sans conséquence au niveau de la surface de chaque NP. D'après les mesures DRX, une faible augmentation du volume cristallin est observée et les mesures

magnétiques (MH) indiquent une augmentation du volume magnétique. Ces deux observations réunies laissent penser qu'il n'y a plus d'interaction entre le fer (principal porteur de l'aimantation) et les atomes d'oxygène des ligands.

IV.4.c. Conclusion

A ce stade, nous pouvons tirer plusieurs enseignements des résultats déjà discutés :

- L'irradiation associée au recuit a bien un effet spécifique sur les nanoparticules, qui n'a pas lieu sur les échantillons simplement recuits.
- Les mesures structurales et magnétiques mettent en évidence un accroissement limité du volume cristallin des nanoparticules, et une augmentation du fer magnétiquement actif.
- L'irradiation associée au recuit induit un accroissement de l'anisotropie magnétique des nanoparticules (d'un facteur 4 environ pour une fluence de l'ordre de 1×10^{17} ions/cm²).

Notons que, si ce dernier effet est remarquable, il est cependant très inférieur à ce qui serait observé pour des particules complètement ordonnées dans la phase L1_0 . Nous savons qu'un ordre chimique à longue distance (celui mesuré en diffraction X) faible peut être associé à un ordre chimique à courte distance plus élevé, et conduire à la formation d'une anisotropie magnétocristalline très significative. Il n'est donc pas surprenant que les accroissements de la température de blocage observés ne se traduisent pas par l'apparition de pics de structures associés à la phase L1_0 en diffraction X.

V. Comparaison avec les autres lots : étude de la température et du type de NPs

Dans cette dernière partie nous comparons les résultats déjà obtenus – sur des particules de 4 nm issues de la synthèse « nitrile » (de composition homogène en volume) - avec ceux obtenus des nanoparticules irradiées à température plus élevée, ou issues de synthèses différentes. Nous espérons ainsi compléter notre vision des processus en œuvre lors de l'irradiation. Plusieurs paramètres ont été étudiés:

- la température pendant l'irradiation (lot C), avec la réalisation d'irradiations à une température plus élevée : 350°C.
- la poly-cristallinité et la taille des NPs avec l'étude de la deuxième fraction de NPs obtenue lors de la synthèse nitrile : NPs poly-cristalline de 13nm (lot D).
- la structure au sein de la NPs ; les NPs avec une bonne homogénéité radiale (lot A) seront comparées aux NPs cœur/coquille synthétisées avec le protocole de S. Sun (lot E)

V.1. NPs de 4nm irradiées à 350°C (Lot C)

Utiliser une température d'irradiation plus élevée (350 °C au lieu de 300°C) permet de vérifier que la mise en ordre chimique n'a pas été limitée par une insuffisante mobilité des lacunes atomiques introduites par l'irradiation.

V.1.a. Résultats issus des mesures de diffraction des rayons X

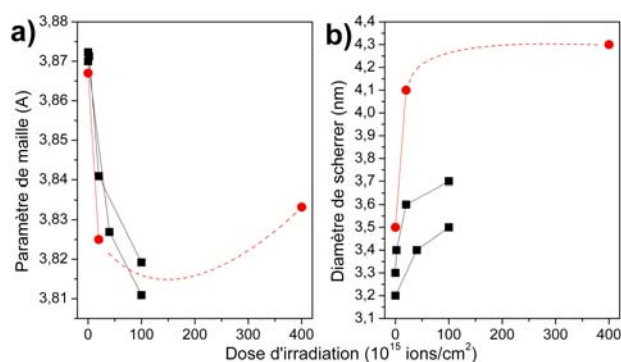


Figure 12: Comparaison des évolutions des paramètres de maille (a) et des diamètres de Scherrer (b) après différentes fluences d'irradiation. Carrés noirs : nanoparticules irradiées à 300°C (lots A et B). Rond rouges : nanoparticules irradiées à 350°C (lot C).

Les mesures DRX (Figure 12) permettent de mettre en évidence que la variation de la taille des cristallites est plus importante dans le lot C (20%) que dans les lots de référence (lots B => 8%), laissant supposer une faible coalescence des NPs après irradiation à 350°C. Pour les faibles fluences, l'évolution du paramètre de maille est comparable aux lots irradiés à 300°C. Le comportement de l'échantillon irradié à 4×10^{17} ions/cm² est surprenant mais nous sommes actuellement dans l'incapacité de l'expliquer.

Vu les hypothèses formulées précédemment (§IV.4), on s'attend à ce que la température augmente la mobilité des lacunes, favorisant l'établissement de l'ordre chimique. Les mesures magnétiques sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

V.1.b. Résultats des mesures magnétiques

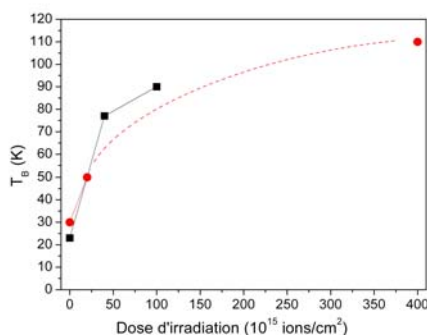


Figure 13: Comparaison des températures de blocage T_B entre les NPs irradiées à 300°C (carrés noirs, lots B) et 350°C (ronds rouges, lot C).

L'augmentation avec la dose d'irradiation de la température de blocage T_B (donc de K_{eff} déduite à partir du D_{Scherrer}) n'apparaît pas significativement différente après irradiation à 350°C ou 300°C (Figure 13). Puisque l'évolution de la température de blocage n'est pas accélérée par l'augmentation de la température d'irradiation, la mobilité des lacunes à 300°C est suffisante.

V.2. NPs polycristallines de 13nm (Lot D)

Nous ne disposons pas de nanoparticules monocristallines de diamètre important (supérieur à 1nm). Cependant des nanoparticules polycristallines de cette taille sont obtenues avec le protocole « nitrile » (particules de 13 nm avec des cristallites de 6 nm environ).

V.2.a. Résultats des mesures DRX

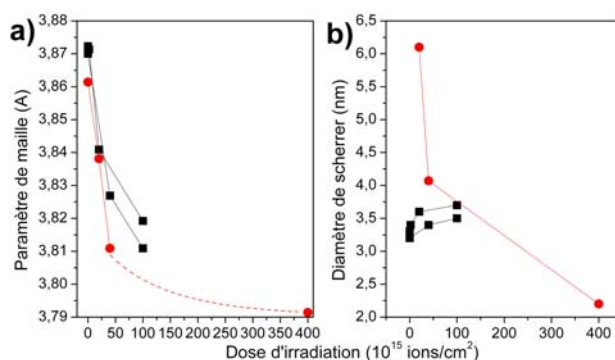


Figure 14: Comparaison des paramètres de maille (a) et des diamètres de Scherrer (b) entre les NPs monocristallines (carrés noirs, lots A et B) et poly-cristallines (ronds rouges, lot D).

Les mesures DRX (Figure 14) permettent de mettre en évidence, tout comme pour le cas des NPs monocristallines de 4nm, une diminution du paramètre de maille des NPs polycristallines. Il est tentant d'attribuer cette évolution à l'ordre chimique. Cependant, la forte diminution de la taille des cristallites - de 6 nm (sans irradiation) à 2 nm après la dose d'irradiation maximale de 4×10^{17} ions/cm² - est troublante. Il est possible que les joints de grains jouent le rôle de pièges pour les lacunes et

modifient les propriétés de l'alliage. Nous ne disposons pas, à ce stade, de données expérimentales pour corroborer cette hypothèse.

V.2.b. Résultats des mesures magnétiques

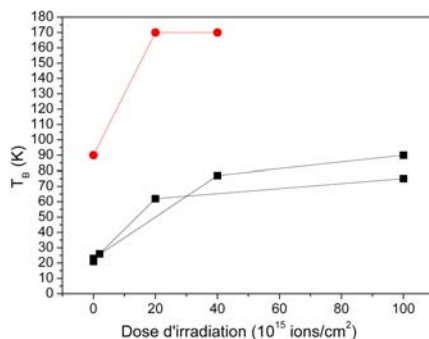


Figure 15: Comparaison des températures de blocage T_B (a) entre les NPs monocristallines (carrés noirs, lots A et B) et poly-cristalline (ronds rouges, lot D).

La température de blocage, qui dépend de l'anisotropie et du volume des particules, évolue parallèlement à celle des NPs monocristallines de 4nm (Figure 15). Vu les volumes relatifs de chaque lot (les NPs du lot D ont un volume 30 fois supérieur à celles du lot A), l'anisotropie moyenne des particules polycristallines est probablement inférieure à celle des NPs monocristalline de 4 nm (évolution de la T_B d'un facteur 4 pour les trois lots).

Aussi, l'irradiation de nanoparticules polycristallines n'est pas favorable. L'existence de domaines cristallins au sein d'une même particule semble favoriser le piégeage des lacunes aux joints de grains, entraînant une forte diminution de la taille des cristallites.

V.3. NPs de FePt inhomogènes (Lot E)

V.3.a. Résultats des mesures DRX

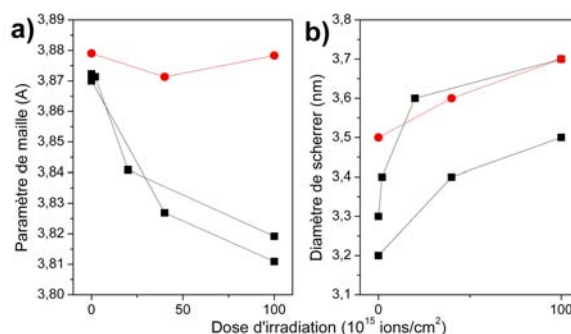


Figure 16: Comparaison des paramètres de maille (a) et des diamètres de Scherrer (b) entre les NPs homogènes (carrés noirs, lots A et B) et cœur/coquille (ronds rouges, lot E).

La variation du paramètre de maille des nanoparticules cœur/coquille est quasiment inexistante lors de l'irradiation (Figure 16). La structure cœur/coquille des NPs (d'où le paramètre de maille élevé)

empêche la diffusion du fer dans le platine et donc la mise en ordre. L'hypothèse avancée repose sur la stabilisation de la couche de fer de surface vraisemblablement oxydée.

V.3.a. Résultats des mesures magnétiques

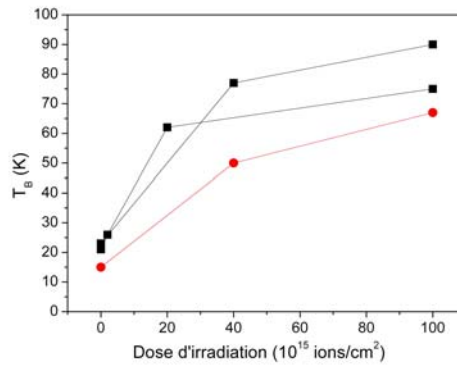


Figure 17: Comparaison des températures de blocage T_B entre les NPs homogènes (carrés noirs, lots A et B) et cœur/coquille (ronds rouges, lot E).

La variation de T_B entre les NPs homogènes et hétérogènes est comparable mais la cause est certainement différente au regard des données structurales. La destruction des ligands et la restructuration du fer oxydé en surface sous irradiation est peut-être à l'origine de l'augmentation de volume magnétique (et donc de T_B). Peut-être est-ce aussi le cœur pauvre en fer qui s'ordonne partiellement dans la phase $L1_2$.

VI. Conclusion

L'irradiation avec des ions He^+ sous température modérée (300°C) a été mise en œuvre pour induire la phase $L1_0$ dans l'alliage de FePt chimiquement désordonné. Cette étude avait pour objectif de transposer les résultats des travaux effectués au laboratoire sur des couches minces de FePd aux NPs de FePt. Les attentes initiales étaient les suivantes : la formation d'un seul variant dans les NPs monocristallines, ceci tant pour des raisons thermodynamiques (stabilité d'un variant) que cinétiques (impossibilité statistique de nucléer plus d'un variant aux plus petites dimensions). Cependant, la mise en ordre s'est révélée plus difficile aux très petites dimensions des nanoparticules, à cause de la perte rapide de lacunes à la surface.

Cette étude sur les NPs de FePt permet de conclure quant aux phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation. Elle explique les évolutions spécifiques observées, qui ne sont pas constatées lors de simples recuits:

- L'irradiation permet de créer des lacunes dans le matériau et de dissocier le fer de surface des ligands. Ainsi, ce fer contribue magnétiquement à l'aimantation.
- La migration de ces lacunes (permise par le recuit modéré) a lieu sur une courte distance car elles disparaissent rapidement en surface de la NP (ou sont piégées aux joints de grains pour les NPs polycristallines) et provoquent un accroissement limité du volume cristallin des NPs monocristallines.
- L'effet est auto-limité au-delà d'un certain degré de mise en ordre chimique. La mise en ordre induite par le court chemin de la lacune compense exactement de désordre associée à l'impact initial.

Si l'irradiation associée au recuit modéré induit un accroissement significatif (facteur 4) de T_B (et de l'anisotropie magnétique) des NPs, celle-ci reste toujours très inférieure à ce qui serait observé pour des NPs complètement ordonnées. Il semblerait que seul un degré d'ordre chimique à courte distance apparaisse. Corrélativement, l'analyse des propriétés structurale en diffraction X ne montre pas l'apparition des pics de sur-structures associés à la phase $L1_0$.

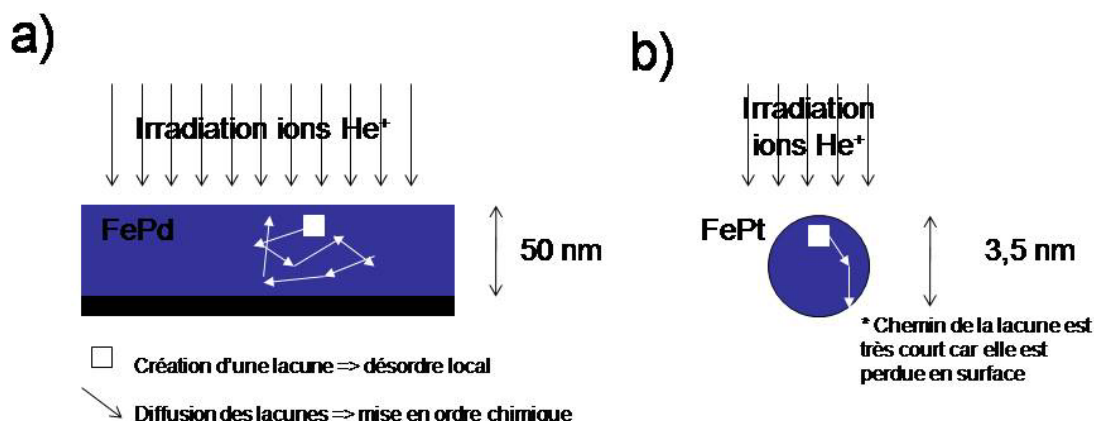


Figure 18 : Représentation schématisques des mécanismes mis en jeu lors de l'irradiation (a) d'une mince de FePd et (b) d'une NPs de FePt.

VII. Bibliographie

- ¹ Bernas, H.; Attane, J. P.; Heinig, K. H.; Halley, D.; Ravelosona, D.; Marty, A.; Samson, Y., Ordering intermetallic alloys by ion irradiation: A way to tailor magnetic media. *Physical Review Letters* **2003**, 91, (7).
- ² Fassbender, J.; Ravelosona, D.; Samson, Y., Tailoring magnetism by light-ion irradiation. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2004**, 37, (16), R179-R196.
- ³ Seetala, N. V.; Harrell, J. W.; Lawson, J.; Nikles, D. E.; Williams, J. R.; Isaacs-Smith, T., Ion-irradiation induced chemical ordering of FePt and FePtAu nanoparticles. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, 241, (1-4), 583-588.
- ⁴ Wiedwald, U.; Klimmer, A.; Kern, B.; Han, L.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Fauth, K., Lowering of the L1(0) ordering temperature of FePt nanoparticles by He⁺ ion irradiation. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, (6) 062508.
- ⁵ Cette simulation a été réalisée par K.H. Heinig (Institut für Ionenstahlphysik and Materialforschung, Dresde)
- ⁶ Shukla, N.; Ahner, J.; Weller, D., Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272, E1349-E1351.
- ⁷ Sun, S. H.; Anders, S.; Hamann, H. F.; Thiele, J. U.; Baglin, J. E. E.; Thomson, T.; Fullerton, E. E.; Murray, C. B.; Terris, B. D., Polymer mediated self-assembly of magnetic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (12), 2884-2885.
- ⁸ Pauly, M.; Pichon, B. P.; Demortiere, A.; Delahaye, J.; Leuvrey, C.; Pourroy, G.; Begin-Colin, S., Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique. *Superlattices and Microstructures* **2009**, 46, (1-2), 195-204.
- ⁹ Kodama, H.; Momose, S.; Ihara, N.; Uzumaki, T.; Tanaka, A., Disk substrate deposition techniques for monodisperse chemically synthesized FePt nanoparticle media. *Applied Physics Letters* **2003**, 83, (25), 5253-5255.
- ¹⁰ <http://semiramis.in2p3.fr/Accueil.html>
- ¹¹ Monnier, V.; Delalande, M.; Bayle-Guillemaud, P.; Samson, Y.; Reiss, P., Synthesis of homogeneous FePt nanopartictes using a nitrite ligand. *Small* **2008**, 4, (8), 1139-1142.
- ¹² Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992.
- ¹³ Calcagno, L.; Compagnini, G.; Foti, G. STRUCTURAL MODIFICATION OF POLYMER-FILMS BY ION IRRADIATION. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **1992**, 65, 413.
- ¹⁴ Zhang, L.; He, R.; Gu, H. C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science* **2006**, 253, 2611.

Chapitre 6

Changement de phase au sein des NPs de FePt par recuit à haute température dans une matrice de NaCl

Ce chapitre rassemble les travaux sur le recuit à haute température (700°C) de nanoparticules (NPs) de FePt sur une matrice granulaire de sel. Comme décrit aux chapitres 2 et 4, les NPs obtenues après synthèse présentent la phase cfc et une faible anisotropie magnétique. Un changement de phase cristalline est donc nécessaire. La phase $L1_0$ s'obtient généralement grâce à un traitement à haute température qui provoque aussi la coalescence des NPs. Pour s'en affranchir, nous avons choisi d'isoler les NPs les unes des autres sur des grains micrométriques de NaCl. Cette méthode, qui a été proposée pour la première fois en 2005 par l'équipe d'Elkins *et al*¹, permet effectivement d'obtenir des NPs de FePt $L1_0$. Cependant les NPs dispersées dans le sel ne sont pas directement accessibles pour être manipulées et utilisées à des fins applicatives.

Après avoir mis en place et reproduit le protocole de recuit dans NaCl, les caractéristiques structurales et magnétiques des NPs seront discutées et l'on mettra en avant la caractérisation de ces objets non-superparamagnétiques à température ambiante. Ensuite, la récupération des NPs en solution colloïdale stable dans l'eau sera décrite et les solutions de NPs magnétiques caractérisées. Enfin, pour permettre un plus large domaine d'application, les protocoles d'échange de ligands et de transfert en solution organique seront abordés. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication et la couverture du numéro d'avril 2010 dans SMALL (Figure 1)².

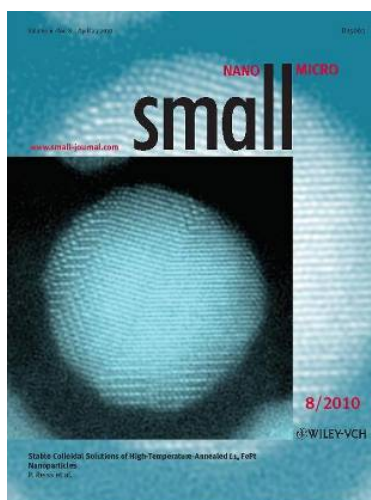


Figure 1: Insert cover de la publication de SMALL d'Avril 2010

I. Sommaire

.....	133
I. Sommaire	134
II. Recuit haute température dans une matrice de NaCl	135
II.1. Principe et protocoles de la littérature	135
II.2. Préparation des échantillons et recuit	135
II.2.a. Préparation de la poudre de NaCl contenant les NPs de FePt	135
II.2.b. Recuit haute température	136
III. Caractérisation DRX, microscopies	137
III.1. Diffractogramme de rayon X sur poudre	137
III.1.a. La phase $L1_0$	137
III.1.b. L'absence de coalescence	137
III.1.c. Microscopie électronique en transmission (MET)	138
III.2. Traitement Rietveld	138
III.2.a. Résultats du traitement	138
III.2.b. Conclusion sur les propriétés structurales	139
IV. Caractérisations magnétiques des NPs dispersées dans le NaCl	140
IV.1. Préparation des échantillons et mesures	140
IV.1.a. Comparaison avec les mesures standards	140
IV.1.b. Préparation des échantillons	140
IV.1.c. Mesures réalisées	141
IV.2. Mesures en température (ZFC-FC et M_s)	142
IV.2.a. Mesures et graphes	142
IV.2.b. Température de blocage	143
IV.3. Mesures de M-H	144
IV.3.a. Mesures et graphes	144
IV.3.b. Mélange entre particules super paramagnétiques et non-super paramagnétiques ..	146
IV.4. Conclusion sur les propriétés magnétiques et structurales	147
V. Récupération des NPs $L1_0$ en solution colloïdale	148
V.1. Protocole de récupération des NPs en solution colloïdale	148
V.1.a. Protocoles de la littérature	148
V.1.b. Protocole développé avec la cystéine	149
V.1.c. Caractérisation des solutions de NPs de FePt $L1_0$	150
V.2. Caractérisations magnétiques des NPs en solution et déposées sur un substrat	152
V.2.a. Mesures magnétiques	152
V.2.b. Analyse de la solution de NPs	153
V.2.c. Analyse du dépôt de NPs sur un substrat	154
V.2.d. Conclusion	154
V.3. Changement de ligand, transfert dans un autre solvant	155
V.3.a. Motivations	155
V.3.b. Protocoles développés	155
V.3.c. Caractérisation des solutions par DSL	156
V.3.d. Analyse des ligands par absorption IR	156
VI. Conclusion	158
VII. Bibliographie	159

II. Recuit à haute température dans une matrice de NaCl

II.1. Principe et protocoles de la littérature

En 2005, l'équipe d'Elkins *et al*¹ a proposé de recuire à haute température les NPs dispersées dans une matrice de sel. Au lieu d'entourer les NPs d'une coque de silice^{3,4} ou d'oxyde de magnésium^{5,6} protectrice avant d'effectuer le recuit, ce qui implique une étape supplémentaire – éventuellement délicate – de synthèse chimique ; les NPs sont dispersées à la surface de grains fins de NaCl et physiquement séparées les unes des autres du seul fait de la dispersion dans un grand volume de sel.

Les paramètres de recuit ont ensuite été étudiés dans une deuxième publication par cette même équipe⁷:

- la température (T_R) et le temps (t_R) de recuit, en vue d'obtenir la phase $L1_0$ complètement ordonnée. Pour des NPs de FePt de 4 nm, la phase ordonnée est obtenue pour $T_R=700^\circ\text{C}$ et $t_R=8$ h.
- le choix du ratio NaCl/FePt (en masse) est fonction de la température et du temps de recuit. En effet, l'augmentation d'un de ces deux derniers paramètres doit s'accompagner d'une augmentation du ratio NaCl/FePt pour empêcher toute coalescence. Dans les conditions précédentes, le ratio en masse NaCl/FePt doit être de 400/1.

Enfin, une étude systématique en fonction de la taille des NPs a été publiée en 2006⁸ où *Elkins et al* ont montré que

- les NPs de diamètre de 2 nm ne présentent pas de phase ordonnée même après un recuit de 8 h à 700°C . En dessous l'un diamètre critique, la mise en ordre n'est pas possible.
- les plus petites NPs ont besoin de plus de temps pour accomplir la transition de phase (sans que les auteurs n'avancent d'explications à ce phénomène).
- la mono- ou la poly-cristallinité des NPs avant recuit est conservée après celui-ci.

D'autres publications de cette équipe ont complété leurs premiers travaux et détaillé les propriétés magnétiques des NPs $L1_0$ ¹⁻¹³. Les travaux effectués pendant cette thèse n'avaient pas pour objectif d'étudier les paramètres de recuit mais d'utiliser cette technique pour aller plus loin. Aussi, nous nous sommes basés sur les travaux publiés pour guider notre choix concernant les paramètres du protocole de recuit qui suit.

II.2. Préparation des échantillons et recuit

II.2.a. Préparation de la poudre de NaCl contenant les NPs de FePt

La poudre de chlorure de sodium (230 mg, ce qui correspond à un volume de 200mL ; NaCl 99,5% anhydre, Acros) est broyée dans un broyeur à bille de type cimentaire (cylindre couché) de 2L avec 15 billes de zircone de 15mm de diamètre pendant 70h. Le sel anhydre est conservé, manipulé en boîte à gants du fait de son caractère hygroscopique. Les grains de NaCl ainsi obtenus présentent une granulométrie inférieure à $20\mu\text{m}$ (vérification au MEB).

Les NPs de FePt de 3,5 nm sont synthétisées avec le protocole nitrile décrit dans le chapitre 2 et présentent une bonne dispersion en taille (<10%) et homogénéité radiale. Les NPs sont dispersées dans de l'hexane anhydre, avec une concentration connue et comprise entre 3 et 10 g/L.

La veille du recuit, la poudre de sel contenant les NPs est préparée et conservée sous atmosphère inerte (Argon) : 4-20 g de NaCl sont introduits dans un ballon de 100 mL en boîte à gants. Le ballon est raccordé à une rampe à vide/argon préalablement purgée (même montage que pour la synthèse des NPs, même protocole de purge). L'hexane anhydre (5-15 mL) est ajouté sous agitation magnétique. La quantité voulue de solution de NPs, correspondant à 10-50 mg de FePt, est ajoutée à la suspension saline. L'hexane est complètement évaporé sous agitation magnétique et flux d'argon pendant une nuit environ. La poudre grise obtenue est constituée de grains de NaCl supportant à leur surface les NPs de FePt avec leurs ligands organiques de synthèse (AO, PN) ; le ratio massique NaCl/FePt est de 400/1.

On rappelle que la granulosité de la poudre de NaCl est préservée lors de cette étape car aucune trace d'eau n'est présente (d'où l'utilisation de solvant anhydre) et que l'hexane ne dissout pas le sel. Par contre, le solvant organique solubilise bien les NPs, leur assurant une bonne dispersion dans la matrice granulaire de NaCl.

II.2.b. Recuit à haute température

Les recuits à haute température ont été effectués dans un four tubulaire à quartz sous atmosphère contrôlée^a.

La poudre est transférée dans une barquette d'alumine (3x10 mm, contenance de 10 mL de poudre) juste avant le recuit. La barquette est introduite dans le tube à quartz et un premier cycle de 30 min à 100°C sous vide^b permet de dégazer les traces d'hexane restantes. Sous atmosphère hydrogénée (argon 90%, hydrogène 10%) le système est amené à 700°C en 30 min et maintenu à cette température ($T_R=700^\circ\text{C}$) pendant 5 h ($t_R=5$ h, des essais avec $t_R=8$ h ont donné les mêmes résultats). La descente en température est accélérée en sortant le tube à quartz de l'enceinte du four tubulaire (≈ 30 min). La poudre grise est récupérée dans un flacon et conservée sous argon. Après recuit, les grains de NaCl supportent en surface les NPs de FePt dépouillées de leur ligand. En effet, il est certain que le recuit à 700°C, sous atmosphère réductrice, entraîne la destruction et l'évacuation de la couche de ligands entourant les NPs.

Les NPs de FePt sont à ce stade dispersées dans une matrice de NaCl. Il est possible de caractériser les propriétés magnétiques des NPs dans cet état (§IV), mais celles-ci sont trop dispersées pour donner un signal suffisant en diffraction des rayons X ou pour pouvoir les observer correctement en microscopie électronique. Les NPs sont donc récupérées en solution et déposées sur un substrat pour permettre ces caractérisations structurales (§III). L'objectif de ces deux paragraphes sera donc de valider l'étape de recuit à haute température. La récupération des NPs et la caractérisation des solutions colloïdales de nano-aimants feront l'objet du dernier paragraphe (§V).

^a Cet équipement est situé au sein de laboratoire SPSMS de l'INAC – ces travaux ont été effectués en collaboration avec M. Gérard Lapertot.

^b La mise sous vide d'une enceinte contenant une poudre fine est délicate et réalisée de manière très progressive afin d'éviter tout « appel d'air » qui transporterait la poudre dans la pompe à vide.

III. Caractérisation par DRX et microscopies

III.1. Diffractogramme de rayons X sur poudre

III.1.a. La phase $L1_0$

Les NPs sont isolées du sel avec la méthode décrite au paragraphe V de ce chapitre et dispersées en solution colloïdale stable dans l'eau. Elles sont ensuite déposées sur un substrat de silicium par évaporation accélérée d'une goutte de solution à 90°C. Les axes d'anisotropie des NPs sont *a priori* aléatoirement distribués donc nous attendons un diffractogramme de poudre standard. Les mesures DRX sont effectuées avec les mêmes conditions que précédemment (chapitre 2 ; offset de 5° pour s'affranchir du substrat, 2 θ parcourt de 20° à 120°).

Le diffractogramme de poudre présente des pics supplémentaires pour les NPs recuites dans le sel (Figure 2 - courbe rouge). En effet, la phase $L1_0$ présente moins de symétrie (maille quadratique) que la phase désordonnée (maille cubique), donc les règles d'extinction en diffraction sont moins drastiques. Le recuit des NPs de FePt a bien entraîné un changement de phase. Pour quantifier le degré d'ordre de l'alliage (totalement ordonné, $S=1$ ou bien partiellement ordonné, $S<1$) et déterminer les paramètres de maille de l'alliage, on procède à un traitement Rietveld (§III.2).

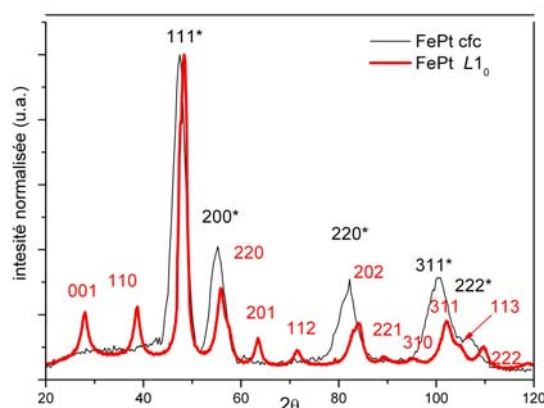


Figure 2: (a) Diffractogramme de poudre (ligne noire fine) des NPs de FePt cfc et (ligne rouge épaisse) des NPs après recuit dans le NaCl. Les pics spécifiques à la phase cfc sont marqués de *.

III.1.b. L'absence de coalescence

A partir des largeurs à mi-hauteur, il est possible de déterminer la taille des cristallites de FePt. La taille moyenne des cristallites observés (3,7 nm par DRX) après recuit est similaire à la taille des cristallites (3,5 nm par DRX) et des NPs (3,6 nm par MET) avant recuit. Avant même de faire de la microscopie, il est donc possible de constater que d'éventuels phénomènes de coalescence ont été très limités.

Ce raisonnement n'est possible que parce que les NPs de diamètres inférieurs à 8 nm sont monocristallines et qu'elles le restent après recuit⁸. Dans le cas de NPs poly-cristallines, la taille des cristallites ne correspond pas à la taille des NPs, et un changement significatif de la taille des domaines cristallins, même sans coalescence, ne pourrait être exclu.

III.1.c. Microscopie électronique en transmission (MET)

Après la récupération des NPs au moyen de la méthode décrite dans la partie V, nous sommes en mesure d'analyser par MET les NPs préalablement recuites dans la matrice de NaCl, et de confirmer l'obtention de la phase $L1_0$ et l'absence de coalescence. En effet, la taille des NPs par MET est de 3,9 nm avec une dispersion en taille de 10%.

De plus, quand les NPs sont favorablement orientées vis-à-vis du faisceau électronique, le fort contraste de diffusion des deux atomes permet de différencier les colonnes atomiques de fer et de platine.

- Quand l'axe c du cristal est perpendiculaire au faisceau, l'alternance des plans atomiques de fer et de platine est nettement visible (Figure 2-a). La transformée de Fourier (FFT) permet de remonter à la distance entre les plans des deux sous-réseaux de fer et de platine (Figure 2-b et c).
- Quand l'axe c du cristal est parallèle au faisceau, l'alternance des colonnes de fer et de platine apparaît sous la forme d'un double réseau carré.

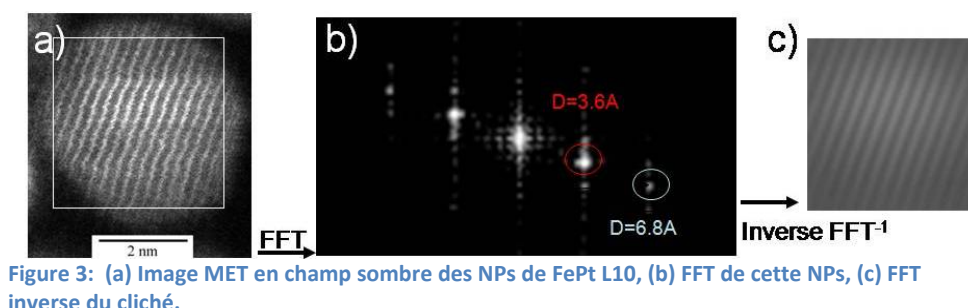


Figure 3: (a) Image MET en champ sombre des NPs de FePt L10, (b) FFT de cette NPs, (c) FFT inverse du cliché.

III.2. Traitement de Rietveld

Le paramètre d'ordre a été introduit au chapitre 1 §1.1.b lors de la description de la phase $L1_0$. La DRX nous permet d'avoir accès à l'ordre à longue distance, défini *via* le paramètre d'ordre S.

III.2.a. Résultats du traitement

Nous avons déterminé le paramètre d'ordre en utilisant le logiciel de simulation Rietveld *High Score Plus* et ajuster les taux d'occupation des deux sous-réseaux (correspondant aux plans atomiques purs, de fer et de platine, dans la phase $L1_0$). Certains paramètres ont été fixés lors du traitement pour ne pas donner d'aberrations :

- La composition de l'alliage : on impose la composition réelle des NPs mesurées par EDX avant recuit.
- Les paramètres d'erreur systématique : distance de l'échantillon, rugosité... Ceux-ci sont ajustés, lors de la 1^{ère} itération sur le paramètre d'ordre et gardés ensuite constants.
- Le facteur de Debye-Waller est fixé pour tous les atomes de fer et de platine à 0,24 Å². Il correspond à la valeur moyenne déterminée par la publication d'A. Martins *et al*¹⁴.

Les taux d'occupation du fer et du platine dans chaque sous-réseau (et donc le paramètre d'ordre S) variant d'une simulation à l'autre. Les détails du traitement Rietveld sont présentés en annexe 3, dans le Tableau 1: Paramètres imposés et paramètres sortis de l'ajustement de Rietveld avec *high score plus*. La composition de l'alliage prise en compte Tableau 1, nous avons rentré à titre d'exemple les paramètres de quelques simulations de l'échantillon présenté Figure 2.

	Réseau I		Réseau II		Paramètre de maille		Qualité de l'ajustement *
S	Fe - I	Pt - I	Fe - II	Pt - II	a (Å)	b (Å)	
$S_{\max} = 0,95$	0	0,98	1	0,04	2,722	3,741	5,85
0,9	0,97	0,03	0,07	0,93	2,734	3,738	4,77
0,85	0,95	0,05	0,09	0,90	2,725	3,723	4,15
0,8	0,92	0,08	0,12	0,88	2,732	3,732	4,18
0,7**	0,87	0,13	0,17	0,83	2,723	3,734	6,75

Tableau 1: Paramètres imposés et paramètres sortis de l'ajustement de Rietveld avec *high score plus*. La composition de l'alliage prise en compte ($\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$). * Un petit chiffre indique un bon ajustement. ** L'ajustement est visuellement non satisfaisant car les pics de sur-structure sont sous représentés.

La détermination du paramètre d'ordre est itérative : la valeur réelle est encadrée par deux valeurs dont les ajustements donnent les meilleurs résultats. On effectue une nouvelle simulation dans cet intervalle, et ainsi de suite. On resserre l'intervalle d'incertitude du paramètre d'ordre des NPs de FePt. Dans la mesure où l'échantillon présente une dispersion en taille et vraisemblablement une dispersion en paramètre d'ordre, réduire l'intervalle d'incertitude n'est plus significatif quand les paramètres d'ajustement des deux extrémités de l'intervalle sont comparables. Par exemple, dans le Tableau 1, l'intervalle d'incertitude du paramètre d'ordre est de 0,8 à 0,9 ; le calcul effectué pour un paramètre d'ordre de 0,85 ne donne pas de variation significative des paramètres d'ajustement. Nous arrêtons la simulation, le paramètre d'ordre S se situe entre 0,80 et 0,90.

III.2.b. Conclusion sur les propriétés structurales

Le paramètre d'ordre S ainsi que les paramètres de maille a et c de l'échantillon ont pu être déterminés avec précision : S se situe entre 0,80 et 0,90, soit $S=0,85$ avec une incertitude de 0,1. Cette valeur doit être comparée au paramètre d'ordre maximal que peut atteindre cet alliage $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$: $S_{\max}=0,96$ ($S_{\max}=1$ pour le $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$). Les paramètres de maille déterminés, $a=3,655$ Å et $c=2,745$ Å dans la maille élémentaire quadratique centrée (Chapitre 1 §II.1), sont effectivement proches de ceux de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ complètement ordonné (fiche pdf 04-002-8651) : $a=3,7$ Å et $c=2,722$ Å. L'ajustement de Rietveld, tel qu'il a été effectué, suppose que toutes les NPs ont le même paramètre d'ordre (c'est-à-dire que la dispersion en paramètre d'ordre est faible). Suivant cette hypothèse, nous avons mis en évidence l'obtention de la phase $L1_0$ ordonnée avec un degré d'ordre chimique très élevé.

Nous pourrions aussi faire l'hypothèse qu'une fraction des NPs soit totalement ordonnée ($S=S_{\max}$ à la composition en EDX connue) et l'autre complètement désordonnée ($S=0$). Le traitement Rietveld a également été effectué sous ces conditions et conduit à la conclusion que 99% +/- 0,5% des NPs sont alors ordonnées. On notera cependant qu'avec ces conditions, la qualité de l'ajustement est moins bonne que dans l'hypothèse d'une mise en ordre chimique uniforme.

Nous retiendrons la première hypothèse : les NPs recuites présentent un paramètre d'ordre $S=0,85$. Il reste cependant possible que la dispersion en paramètre d'ordre ne soit pas négligeable, ce qui affecterait sans aucun doute fortement les propriétés magnétiques.

IV. Caractérisations magnétiques des NPs dispersées dans NaCl

Dans cette partie, nous allons caractériser les NPs, dispersées dans le sel, obtenues après le recuit dans celui-ci. Les NPs sont à la surface des grains de NaCl et ne présentent pas de ligands organiques à leur surface. Aucune précaution n'a été prise vis-à-vis de l'oxygène de l'air dans la mesure où FePt est très stable et qu'il ne s'oxyde pas. Nous avons effectué un test en comparant les propriétés magnétiques d'un échantillon préservé ou non de l'air (après le recuit) ; aucune différence n'est effectivement observée.

IV.1. Préparation des échantillons et mesures

IV.1.a. Comparaison avec les mesures standards

Pour la plupart de nos mesures, les NPs sont usuellement déposées en couche épaisse sur un substrat de silicium. La caractérisation des NPs $L1_0$ dans le sel présente cependant plusieurs avantages face aux multiples précautions qu'il faut prendre en présence d'objets qui ne sont plus superparamagnétiques à température ambiante :

- Le signal diamagnétique du sel et de la capsule en plastique qui le contient est facilement identifiable et peut être soustrait du signal de l'échantillon. C'est aussi le cas du substrat de silicium.
- Les NPs dispersées à la surface des grains de sel sont loin les unes des autres et ne sont pas en interaction. Quand les NPs sont déposées en couche épaisse sur un substrat, cette hypothèse ne va pas de soi et doit être vérifiée.
- Dans le cas de NPs dont la température de blocage T_B est supérieure à la température ambiante, les mesures doivent être effectuées jusqu'à de hautes températures ($T_{\text{mesure}} \gg T_B$). Le sel est stable à haute température et continuera d'assurer l'isolement des NPs (rôle qu'il a déjà joué lors du recuit pour le changement de phase). Par contre, si les NPs sont déposées sur un substrat, les mesures à haute température (au-delà de 600K, 273°C) pourraient provoquer la destruction des ligands et permettre des phénomènes de coalescence.

Toutes ces précautions répondent à la problématique engendrée par la gamme de températures qu'il faut parcourir pour caractériser correctement ces échantillons : dans le cas de ces particules recuites, aller bien au-delà de cette température de blocage est requis mais difficile tant sur le plan expérimental que du fait de la proximité de la température de Curie ($T_c=650\text{K}$).

IV.1.b. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons va dépendre de la gamme de température accessible pour les mesures magnétiques (FC-ZFC et M-H). Le SQUID dont nous avons disposé est prévu pour des gammes de température allant de 2K à 400K maximum. Dans ces conditions de mesures, la poudre de NaCl supportant les NPs est introduite dans un godet en plastique diamagnétique de 5 mm de diamètre. La hauteur de celui-ci est ajustée à 5 mm et il est fermé par un capuchon. Des petites encoches sont effectuées au scalpel pour positionner le godet avec du fil de coton au bout de la canne (Figure 4-a). Les cycles d'hystérésis (§IV.3) présentent des déformations inhabituelles lors du changement de signe de l'aimantation. Elles sont vraisemblablement dues aux très faibles mouvements de la poudre dans le godet sous champs. Cette erreur de mesure a été mise en

évidence une fois les cycles de mesures effectués et les corrections apportées *a posteriori* sur les graphes sont validés par des mesures sur un échantillon de NaCl compacté (Figure 4-c). La pastille de NaCl est pressée, dans un appareil pour l'élaboration des pastilles de KBr en l'infrarouge, puis découpée aux dimensions standards des échantillons SQUID (0,5 x 0,5cm).

Cette gamme de température n'est pas suffisante pour des NPs ayant une température de blocage T_B au delà de 400K. J.-F. Jacquot, responsable technique du SQUID (INAC/SCIB), a spécifiquement mis en place un four pour pouvoir effectuer des mesures entre 300K à 700K^c. Le four et l'échantillon doivent être introduits dans l'espace entre les entrefers des aimants (diamètre de 7 mm). L'espace alors disponible pour l'échantillon correspond à une cavité de 5 mm de diamètre. La poudre est introduite dans un godet en aluminium avec capot (matériau paramagnétique et stable jusqu'à 700K), lequel est usiné à façon : diamètre externe de 2 mm, hauteur de 7 mm. Ce godet, pouvant contenir environ 5 mg de poudre, est introduit dans un tube RMN de 3 mm de diamètre externe et maintenu au centre de celui-ci par un petit capillaire en quartz. Le tube RMN est fixé au bout de la canne d'introduction du SQUID (Figure 4-d).

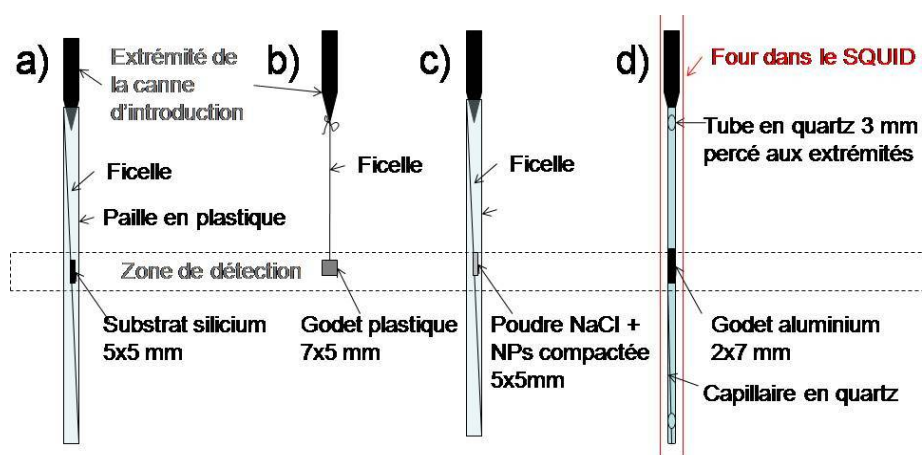


Figure 4: Montage de l'échantillon sur la canne du SQUID dans le cas (a) de mesures standards où les NPs sont déposées sur un substrat (b) NPs dispersées dans le sel et contenues dans un godet en plastique pour les mesures à basse température et (c) La poudre de NaCl supportant les NPs est compactée (5 bars) dans une presse puis découpée (5X5 mm) (d) NPs dispersées dans le sel et contenues dans un godet en aluminium pour les mesures à haute température avec le four.

IV.1.c. Mesures réalisées

Le lecteur pourra se reporter au chapitre 2 pour y trouver une description de la méthodologie de mesure des propriétés magnétiques. Il faut cependant souligner que la mesure, sur des particules présentant une température de blocage élevée, présente des difficultés et contraintes particulières :

- Les mesures *Zero-Field-Cooled* (ZFC) et *Field-Cooled* (FC) sont effectuées dans cet ordre sur un échantillon de poudre qui n'a jamais subi de champ magnétique. Deux mesures sont effectuées sur deux échantillons en deux temps pour chaque gamme de température : de 6K à 400K (§IV.2.a) et de 300K à 700K. On remarquera que la température maximale atteinte lors des mesures est de 700K (soit 573°C) et qu'elle n'est pas suffisante pour induire un changement de phase des NPs¹.

^c 300K-700K correspond à la gamme de température accessible sans mettre en place le four spécifique dédié aux très hautes températures. Il est possible, pour les mesures de ZFC, de commencer la mesure sans le four, (6K-300K) et d'ajouter ensuite le four pour la suite de la mesure (300K-700K).

- La mesure du cycle d'hystérésis recouvre généralement l'obtention des cycles majeurs, c'est-à-dire que l'aimantation à saturation M_s et le champ de réversibilité H_{rev} sont atteints. Pour ce faire, l'excursion en champ magnétique des cycles ira de -50 kOe à 50 kOe, limite des bobines du SQUID dont nous disposons. De ce fait, en dessous de 100K, nous ne pourrions pas obtenir l'aimantation à saturation M_s .

IV.2. Mesures en température (ZFC-FC et M_s)

IV.2.a. Mesures et graphes

Deux cycles de mesures, *Zero-Field-Cooled* et *Field-Cooled*, ont été réalisés de 6K à 400K et de 300K à 700K suivant les conditions décrites précédemment (Figure 5). Les deux cycles ont été effectués dans les mêmes conditions (NPs dispersées dans du sel provenant du même recuit) avec la même historique magnétique, c'est-à-dire sans que les NPs n'aient été exposées au préalable à un champ. La gamme de température commune aux deux mesures (300K-400K) va permettre de valider la superposition des courbes ZFC. En effet, après s'être affranchi des signaux des contenants et du sel, les deux courbes sont ajustées avec le rapport massique des NPs mesurées.

Il faut écarter la mesure FC qui a été effectuée de 6K à 400K car la température de blocage n'a pas été dépassée avant le refroidissement. La mesure FC réalisée entre 300K et 700K est, elle, parfaitement exploitable.

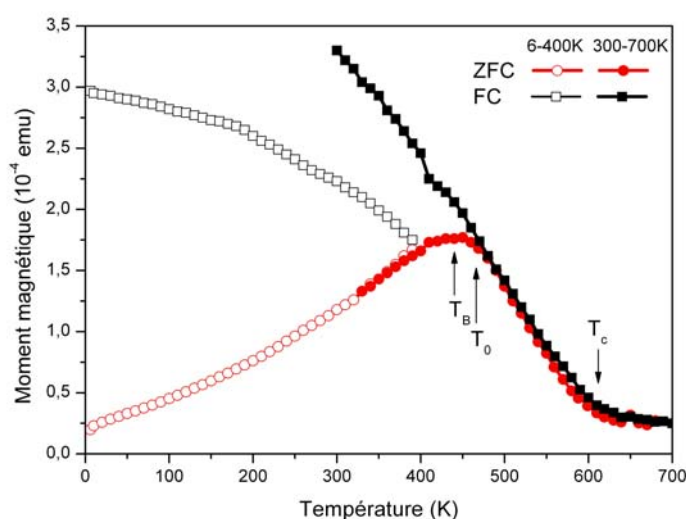


Figure 5: Courbes ZFC (carré)-FC (rond) des NPs de FePt recuites dans le sel, mesure de 6K à 400K (symboles vides) et de 300K à 700K (symboles pleins). Le graphe présente les deux courbes ZFC-FC normalisées par rapport à la masse de NPs une fois les signaux du sel et des godets soustraits.

Sur la courbe de ZFC à haute température (Figure 5) on remarque une rupture de pente vers 600K qu'il est naturel d'associer à la transition du ferromagnétisme vers le paramagnétisme. Cette valeur est tout à fait comparable à la température de Curie de l'alliage massif ($T_C=700^\circ\text{C}^{11}$).

La température à laquelle l'équilibre thermique est atteint (c.-à-d. à laquelle les courbes ZFC et FC se superposent) est légèrement supérieure à T_B mais l'écart est tout à fait similaire à celui observé pour les mesures avant recuit. Il n'y a donc pas d'interactions magnétiques significatives entre les NPs (Chapitre 2 §III.2). Ce résultat était attendu puisque les NPs sont dispersées sur les grains de sel.

IV.2.b. Température de blocage

D'après la courbe ZFC (Figure 6) la température de blocage des NPs après recuit dans le sel est de l'ordre de 450K. La température de blocage des NPs a augmenté de 25K à 450K par le traitement thermique, confirmant la corrélation entre la transition cristalline et l'augmentation de la constante d'anisotropie. Il est possible d'estimer la valeur approximative de la constante d'anisotropie de l'alliage à partir de la relation $K_u V = 25 k_B T_B$; le diamètre moyen des NPs après recuit est estimé à partir de mesures MET à 3,9 nm. La valeur obtenue, $K_u \approx 4 \times 10^7 \text{ J/m}^3$, est proche de la valeur attendue pour l'alliage massif : $K_u \approx 7 \times 10^7 \text{ J/m}^3$.¹⁵

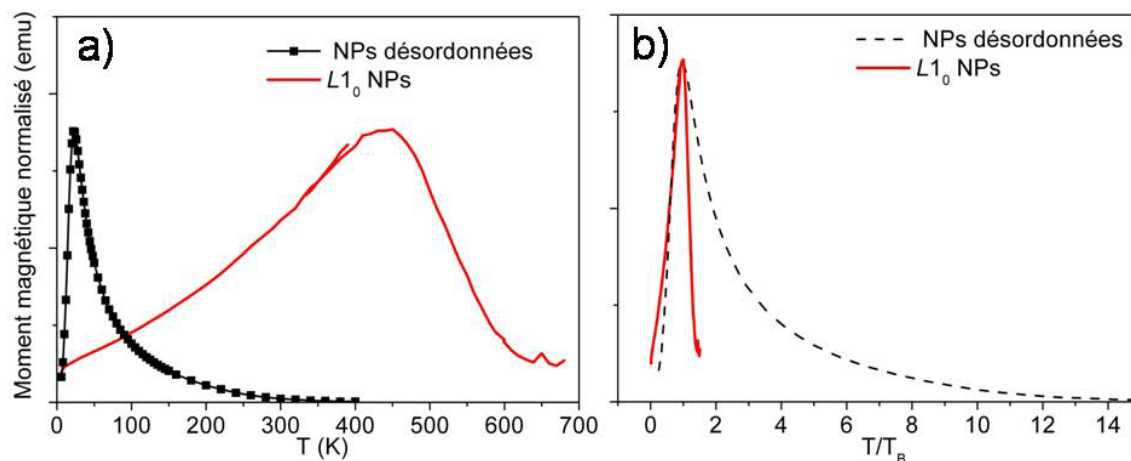


Figure 6: Courbes ZFC-FC des NPs de FePt avant (noir) et après (rouge) recuit en fonction de la température T (a) et de la température relative T/T_B (b).

On remarquera que la largeur du pic de T_B apparaît s'être fortement accrue. Cependant, cette impression obtenue sur les graphes en fonction de la température T (Figure 6-a) change si on utilise une échelle relative à T_B . En effet, la courbe d'aimantation tracée en fonction de T/T_B (Figure 6-b), montre un resserrement spectaculaire de la dispersion relative des températures de blocage des NPs. La forme des pics de transition autour de T_B évolue significativement : alors que les parties des courbes obtenues en dessous de T_B sont quasiment superposables, la diminution de l'aimantation observée au dessus de T_B est beaucoup plus rapide pour les NPs $L1_0$.

Ce phénomène est directement relié à la proximité de la transition paramagnétique (T_c) par rapport à T_B . En effet, les constantes physiques caractérisant le comportement magnétique de l'alliage massif (en particulier H_c et M_s) diminuent à l'approche de la température de Curie.

IV.2.c. Simulations numériques

Les observations précédentes sont parfaitement corrélées aux problèmes rencontrés pour effectuer les simulations numériques des courbes ZFC-FC. Les simulations ont été effectuées par Alexandre Tamion du laboratoire LPMCN à Lyon avec un modèle « macrospin » standard¹⁶. Dans ce modèle, les constantes caractérisant le système n'évoluent pas en fonction de la température. Cette hypothèse toujours valide quand T_B est très inférieure à T_c (NPs FePt en phase désordonnée) n'est pas validée dans le système de NPs de FePt $L1_0$.

Pour rendre compte de la différence entre le modèle théorique et les mesures effectuées, la Figure 7 présente la simulation numérique d'une assemblée de NPs de 3,9 nm de diamètre dont l'aimantation à saturation est imposée (égale à M_s des NPs mesuré avant recuit ; $M_s = 1,4 \cdot 10^6 \text{ A.m}^2$). L'ajustement permet de rendre compte de l'augmentation de la température de blocage ($K_u = 3,2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^2$) mais pas de la forme de la courbe.

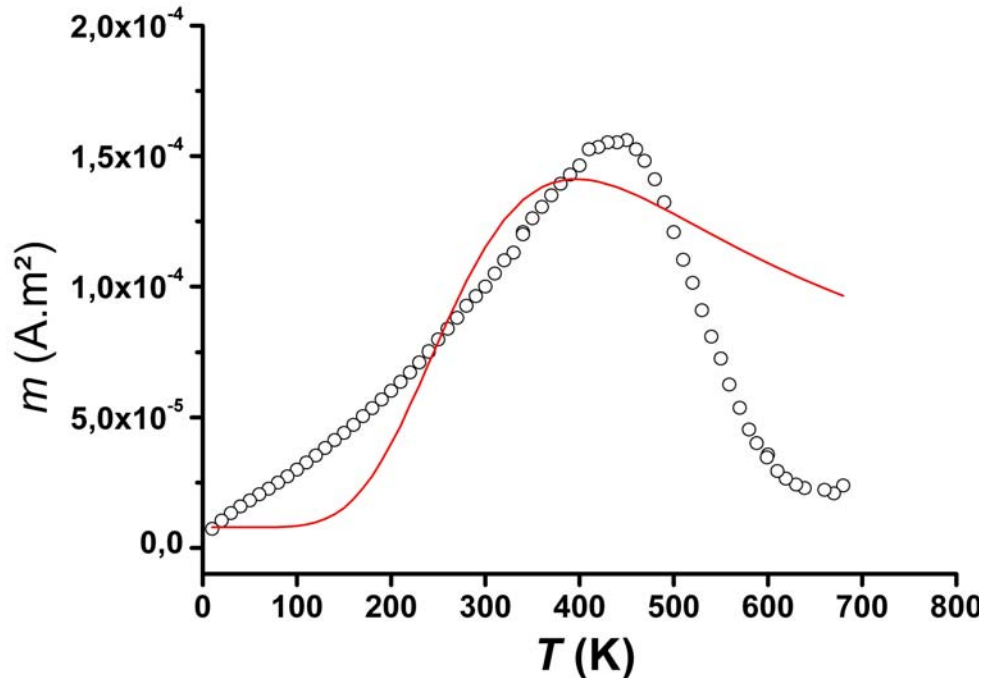


Figure 7: Courbes ZFC-FC des NPs de FePt après recuit (ronds noirs) et des simulations numériques associées (ligne rouge).

IV.3. Mesures de M-H

IV.3.a. Mesures et graphes

La Figure 8 présente les cycles d'hystérésis des NPs de FePt après recuit, dans le sel mesuré de 100K à 600K. Les cycles utilisant le montage Figure 4-b (poudre dans un godet) ont été corrigés sur la Figure 8-a. En effet, les décrochages observés Figure 8-b sont dus au mouvement de la poudre de NaCl sous champ magnétique. La cause du phénomène ainsi que la validité des corrections apportées est illustrée Figure 8-c.

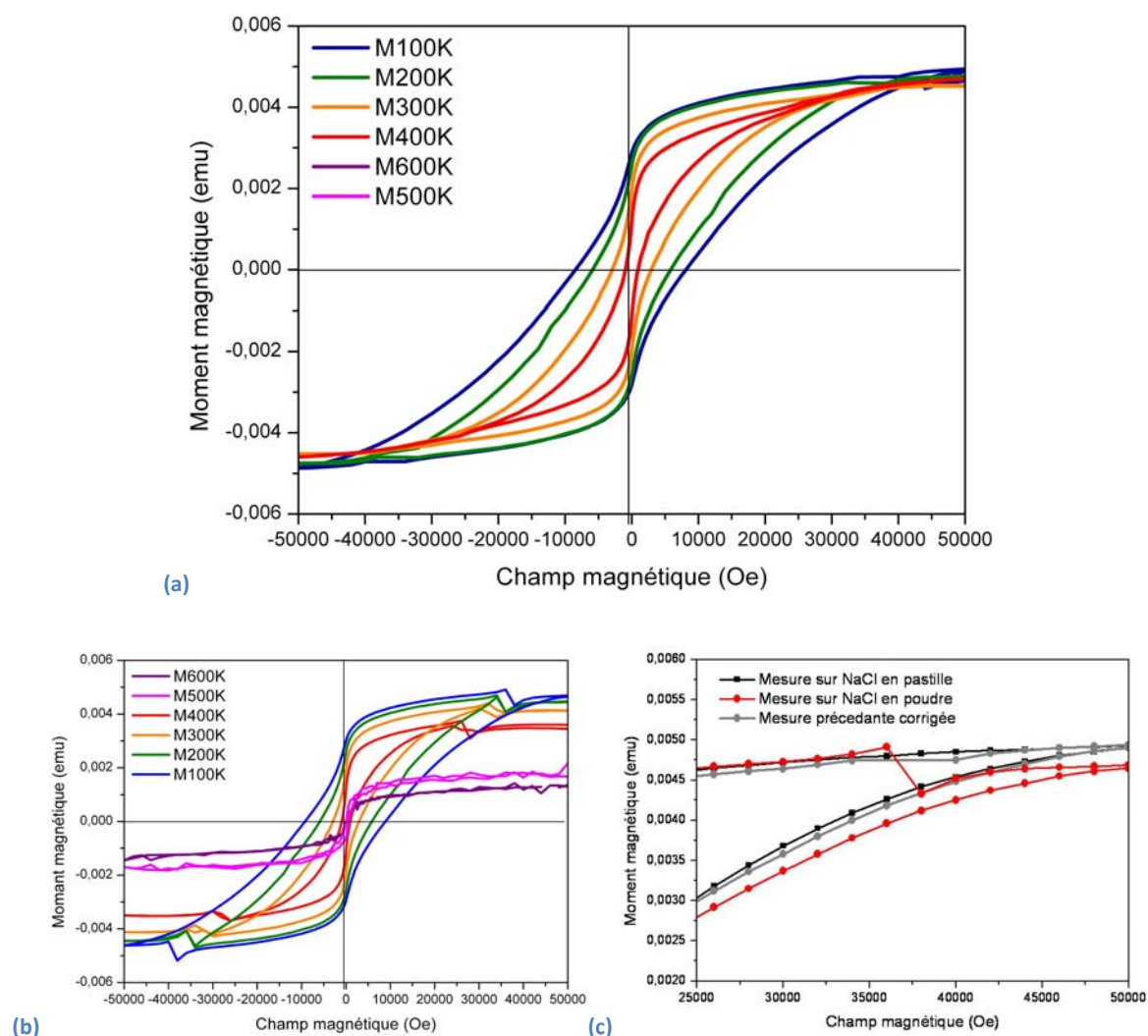


Figure 8: Cycles d'hystérésis des NPs de FePt après recuit, dans le sel (a) après et (b) avant les corrections des petits mouvements du sel. (c) Cycle d'hystérésis à 100K mesuré sur la poudre de NaCl dans le godet (ronds rouge) ou compacté (carrés noir) et le cycle corrigé (rond gris).

Pour des raisons techniques, les mesures au dessus de 500K ont été réalisées avec un volume plus petit de poudre. Les courbes à hautes température ont été normalisées par le ratio de masses pour permettre de présenter toutes les mesures sur le même graphe (Figure 8-b). Les mesures effectuées en dessous de 100K n'ont pas été faites car elles ne permettent pas d'accéder aux cycles majeurs, le champ magnétique maximum du SQUID (5T) n'étant pas suffisant pour saturer l'aimantation.

T_{mesure}	Allure du cycle	M_s (emu)	M_r (emu)	$S = M_r/M_s$	H_c (Oe)
100K	Ouvert	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,69	9000
200K	Ouvert	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,58	6000
300K	Ouvert	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,48	3000
400K	Ouvert	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,32	1000
500K	Fermé	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0	0	0
600K	Fermé	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0	0	0

Tableau 2: Valeurs caractéristiques issue des mesures M-H présentées Figure 8. La masse de NaCl est de 120 mg soit 0,3 mg de FePt.

En accord avec le comportement attendu d'une assemblée de macro-spin (Figure 8, Tableau 2):

- Les courbes de 100K à 400K présentent un cycle ouvert car elles sont mesurées à une température inférieure à T_B . L'aimantation à saturation (M_s) et le champ coercitif (H_c) diminuent quand T_{mesure} augmente. Il se peut que la diminution de M_s soit due à l'apparition (l'augmentation ?) d'une fraction de particules superparamagnétiques à la température de mesure.
- Les cycles à 500K et 600K sont fermés puisque réalisés dessus de T_B . Les notions de champ coercitif et d'aimantation rémanente n'ont plus de sens puisque le cycle est complètement réversible. M_s diminue quand T_{mesure} augmente.

Au-delà de ces points caractéristiques, l'allure des cycles en elle-même se doit d'être commentée. Elle n'est pas comparable à celle des cycles d'hystérésis des NPs A1 mesurés en dessous de T_B ($T_B=20K$) (chapitre 2 §III.3.b) comme l'atteste les fortes variations paramètre $S_q (=M_r/M_s)$. Il est théoriquement égal à 0,5 dans le cas d'une assemblée de macro-spins identiques orientés aléatoirement et sans interaction. L'augmentation de la température de blocage, aurait dû provoquer une « simple homothétie » mais non les déformer.

IV.3.b. Mélange entre particules superparamagnétiques et non superparamagnétiques

En collaboration avec Alexandre Tamion du laboratoire LPMCN à Lyon, les simulations numériques des cycles d'hystérésis ont été effectuées en utilisant le modèle macrospin. Comme attendu, celui-ci ne décrit pas le comportement des NPs de FePt en phase $L1_0$ même en prenant compte la distribution de la constante d'anisotropie.

Des profils de courbes similaires aux nôtres ont été observés dans d'autre cas :

- Lors de mesures dans le plan d'une assemblée de NPs partiellement orientée hors du plan¹⁷. Puisque notre système présente des NPs dispersées aléatoirement à la surface de grains de sel eux même non orientés, l'orientation préférentielle des axes d'anisotropie n'est pas vraisemblable.
- Dans le cas de systèmes granulaires dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement répartis. Pour des NPs de Co déposées sur de l'or (111) ces profils en « taille de guêpe » sont dus à la superposition de contributions superparamagnétiques et non superparamagnétiques¹⁸.

Les cycles d'hystérésis observés pour les NPs de FePt $L1_0$ seraient-ils une superposition de cycles ouvert (NPs superparamagnétiques) et fermés (NPs non superparamagnétiques) ? Cette explication est réaliste dans la mesure où T_{mesures} est proche de T_B . De ce fait, ils n'entreraient pas dans les cas limites des modèles théoriques (chapitre 1) dans le cadre desquels on se place habituellement:

- Le modèle de Stoner-Wohlfarth rend compte des cycles d'hystérésis ouverts dans le cas où $T < T_B$;
- le modèle de Lamer décrit la courbe d'aimantation réversible pour $T_B < T < T_C$;
- le modèle de paramagnétisme de Langevin ($M = N\mu^2 B / k_B T$) décrit la droite observée en fonction du champ observée pour les NPs paramagnétiques $T > T_C$.

De fait, les mesures étant effectuées à proximité de la Température de blocage moyenne des particules, une dispersion, même raisonnablement étroite, des propriétés magnétiques de la population des NPs, induit naturellement l'observation de la coexistence de particules superparamagnétiques et non super-paramagnétiques.

IV.4. Conclusion sur les propriétés magnétiques et structurales

Le traitement des NPs par recuit à haute température dans le sel permet d'effectuer un changement de phase cristalline sans coalescence significative. Les mesures structurales et magnétiques indiquent sans ambiguïté que, après le recuit dans le NaCl, l'alliage FePt est cristallisé dans la phase $L1_0$.

Effet particulièrement spectaculaire, la température de blocage augmente de 25K à 450K, soit bien au delà de la température ambiante. Nous disposons donc maintenant de NPs chimiquement ordonnées dans la phase $L1_0$ et de très forte anisotropie magnétocristalline.

Cependant, à cette étape du protocole, les NPs de FePt - maintenant sans ligands organiques à leur surface - sont dispersées sur la surface des grains de sel. Elles ne sont donc pas directement disponibles pour d'éventuelles manipulations ou applications. C'est pourquoi l'étape suivante consistera à séparer les NPs de la matrice de NaCl et à les re-disperser en solution colloïdale.

V. Récupération des NPs $L1_0$ en solution colloïdale

Dans ce paragraphe, nous allons détailler le protocole mis en place au cours de cette thèse pour

- re-disperser les NPs en solution colloïdale
- séparer les NPs de la matrice de NaCl

Difficulté majeure, les NPs de FePt ne disposent plus, à ce stade, de ligands organiques à leur surface (l'acide oléique (AO) et le pentadécanenitrile (PN) qui assuraient précédemment la stabilité des NPs en solution organique par répulsion stérique).

V.1. Protocole de récupération des NPs en solution colloïdale

V.1.a. Protocoles de la littérature

L'équipe qui a publié les études sur les recuits dans le sel propose de séparer NaCl des NPs de FePt en dissolvant le sel dans l'eau¹. Elle revendique la re-dispersion spontanée des NPs de FePt dans l'éthanol grâce à la couche de carbone laissée par les ligands à la surface des NPs. Bien que convaincus que les ligands n'ont pu « survivre » à l'étape de recuit, nous avons essayé leur protocole sans observer la re-dispersion des NPs ni dans l'éthanol, ni dans le chloroforme, ni dans le toluène. Pour pallier à leur absence, des ligands organiques (acide oléique, oléylamine ou hexadécane-thiol HDT) ont été ajoutés à différentes étapes de leur protocole sans que les résultats n'en soient améliorés.

Le traitement (recuit à 700°C et sous atmosphère hydrogénée), détruit vraisemblablement les ligands qui sont alors évacués par le gaz vecteur. Aussi, la dissolution du sel entraîne l'agglomération des NPs entre elles du fait de leur caractère hydrophobe (et éventuellement magnétique). Après l'évacuation de l'eau salée, les interactions entre les nano-aimants en contact sont trop fortes pour pouvoir séparer et re-disperser les NPs en solution (Figure 9-a).

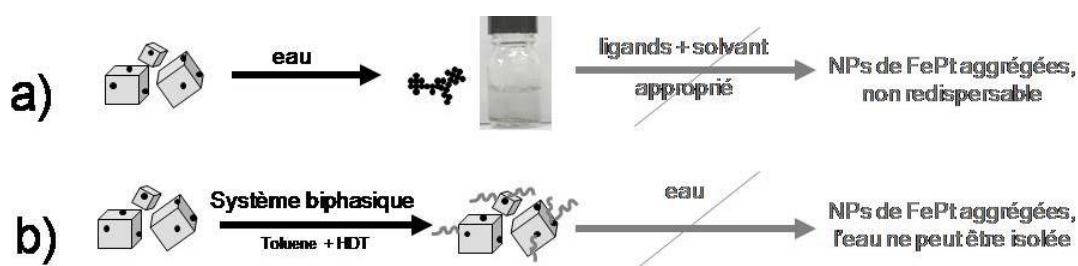


Figure 9 : Schéma récapitulatif des essais de la littérature (a) et inspirés de la littérature (b) pour séparer les NPs NaCl.

Nous avons ensuite essayé d'adapter des protocoles utilisant des systèmes biphasiques. Ceux-ci sont issus des études réalisées par l'équipe de D.C. Lee³, de S. Yamamoto⁴ et de S. Sun^{5,6} pour obtenir des NPs de FePt $L1_0$ via le recuit HT de système cœur/coquille FePt/MgO et FePt/SiO₂. Les NPs protégées dans ces coques stables à haute température ne coalescent pas entre elles. Il s'avère nécessaire de retirer les coques après recuit. Elles ont été endommagées, et leur dispersion en forme ne permet pas une auto-organisation satisfaisante des objets « FePt/oxydes ». Les équipes à l'origine de ces protocoles ont donc proposé de dissoudre les coques de MgO (SiO₂) dans une solution aqueuse acide

(basique) et de stabiliser les NPs en solution organique avec un ligand approprié^{3,4,5,6}. Cette solution biphasique est agitée pendant 24 h jusqu'à dissolution complète des oxydes protecteurs.

Nous avons cherché à adapter ce « protocole biphasique » au NaCl, en remplaçant les solutions acide ou basique par de l'eau déionisée. Quelle que soit la méthode utilisée pour mettre en contact la poudre et la solution biphasique (la poudre dans la solution ou l'inverse ; introduction de l'eau puis du toluène ou l'inverse,...), on observe que les NPs s'agglomèrent entre elles et restent entre les deux phases (Figure 9-b). Nous pensons que cet échec est dû à la cinétique de dissolution du séparateur : les oxydes sont progressivement dégradés par les solutions aqueuses alors que le sel est instantanément dissout par l'eau. L'agglomération des NPs dans l'eau se révèle donc plus rapide que le transfert vers la phase organique.

V.1.b. Protocole développé avec la cystéine

Nous avons décidé garder l'idée de la dissolution du sel dans l'eau. Très simple à mettre en œuvre, elle assure l'élimination complète du sel. Pour pallier l'agglomération des NPs, nous sommes partis d'une idée très simple : il faut introduire directement le ligand dans l'eau. S'il est soluble dans l'eau et qu'il présente une bonne affinité avec la surface des NPs, nous nous affranchirons des problèmes rencontrés avec le système biphasique et les NPs seront directement stabilisées en phase aqueuse.

Le choix du ligand n'a pas été facile. En effet, les NPs (hydrophobes) sont généralement stabilisées dans l'eau par des molécules amphiphiles présentant une partie hydrophobe (relié à la NP) et une partie hydrophile (qui assure la solubilité dans l'eau). Ces ligands n'ont pas été sélectionnés car ils auraient formé des micelles, défavorisant les interactions avec les NPs nouvellement mises à nues. Un type de ligand, complètement hydrophile a été choisi : la cystéine (Figure 10). Il présente un très grand nombre d'avantages :

- solubilité dans l'eau
- fonctions chimiques créant des liaisons avec le fer (acide et thiol) et le platine (amine et thiol)
- stabilisation des NPs en solution par répulsion électrostatique

On remarquera entre autre que la cystéine est biocompatible (il s'agit de la molécule terminant l'acide aminé du même nom) et que cette propriété peut permettre des applications en biologie. Enfin, cette molécule est très petite et son faible encombrement stérique pourra être utile pour certaines utilisations.

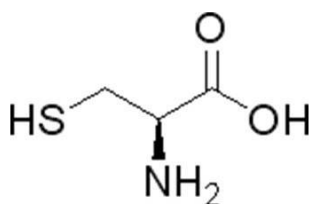


Figure 10 : Formule chimique de la cystéine.

Une solution aqueuse de cystéine de concentration de 10 mM, pH=5, est préparée. 5 mL de solution sont introduits dans un flacon contenant 600 mg de poudre. L'ensemble est mélangé mécaniquement (l'agitation magnétique n'est pas appropriée pour les nano-aimants) pendant 10 minutes après homogénéisation complète de la solution puis mis une min aux ultrasons. La solution, parfaitement homogène, est ensuite centrifugée pendant 20 minutes à 5000tr/s. L'eau salée est retirée. Le précipité de NPs se re-disperse instantanément dans 5 mL de solution fraîche de cystéine.

Le processus d'agitation, centrifugation et re-dispersion est répété trois fois pour s'assurer de l'élimination complète NaCl. Les NPs en suspension dans la solution aqueuse de cystéine, sédimentent en quelques minutes (Figure 11-a). Dans une seconde étape, le flacon fermé contenant la solution est mis aux ultrasons durant 3 minutes, puis maintenu une nuit à 100°C. Comme on le discutera juste après, cette dernière « étape de stabilisation » assure la dispersion du couple « NPs+cystéine » dans l'eau.

On obtient ainsi une solution colloïdale de NPs stable pendant plusieurs semaines, sans précipitation (Figure 11-b). Au bout de 2 mois, des amas de NPs commencent à être visibles à l'œil nu. Après 4 à 6 mois, nous observons en solution un seul gros amas en forme d'oursin en suspension qui ne se disperse pas sous agitation manuelle (quelques petits amas sont encore visibles au fond du flacon). Nous pensons, qu'avec le temps, les interactions magnétiques entre les NPs de FePt engendrent cette superstructure.

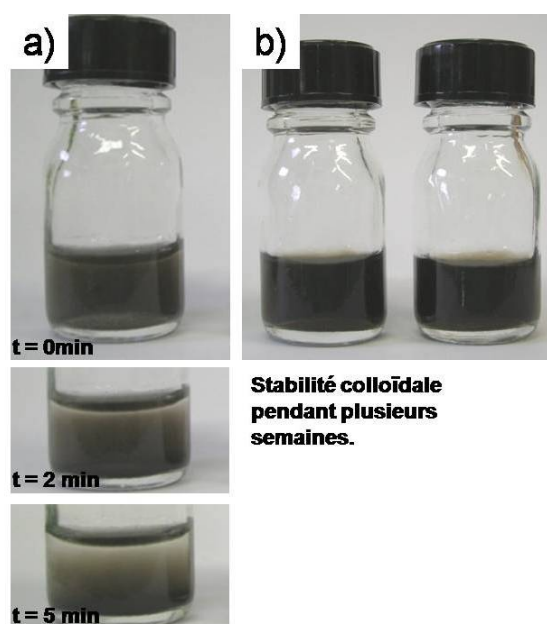


Figure 11: Aspect et évolution des solutions colloïdales de NPs de FePt (a) avant et (b) après l'étape de stabilisation à 100°C pendant une nuit.

V.1.c. Caractérisation des solutions de NPs de FePt $L1_0$

Pour étudier la stabilité des solutions de NPs de FePt obtenues, avant et après « l'étape de stabilisation », la mesure des rayons hydrodynamiques des objets en solution a été effectuée par DLS (*dynamic light scattering*). Les mesures ont été effectuées sur l'appareil Zeta Sizer Nano ZS, Malvern Instrument avec l'aide de G. Beaune (LETI/LFCM) dans des cuvettes en quartz. Le diamètre des objets en solution avant l'étape de stabilisation (100 nm) est cohérent avec la sédimentation observée. Après le traitement à 100°C, les objets en solution (10 nm) ont un diamètre en accord avec la taille des NPs (4 nm) (Tableau 3). En effet, le rayon hydrodynamique correspond à la taille des NPs, plus la couche de ligands. Cette dernière peut comprendre, suivant le type de ligand/solvant, une ou plusieurs couches de ligand et des molécules d'eau appartenant à leur sphère de solvation (NPs (3,5 nm) + 2 cystéines \approx 7 nm, NPs + 3 cystéines \approx 9 nm).

Echantillon		Position du pic (nm)		Aire (%)	Potentiel Zeta (mV)	
Caractéristiques	Ligand	moyenne	σ^*		moyenne	σ^*
NPs - solvant						
NPs L1 ₀ - eau	Cystéine	104,3	11,4	100%		
NPs L1 ₀ - eau	Cystéine	10,8	1,9	99,6%	-32,4	2,1
NPs A1 -Toluène	HDT	12,4	0,8	100%		

Tableau 3 : mesures du diamètre hydrodynamique, du pH et du potentiel zéta des solutions colloïdales de NPs à différents stade de stabilisation. *déviati on standard mesurée.

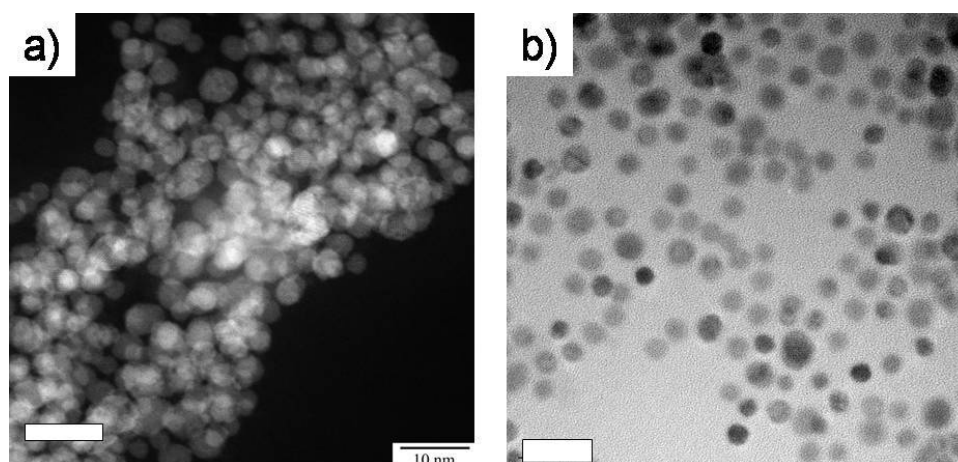


Figure 12 : Images MET réalisées sur les dépôts des solutions (a) avant –image en champ sombre- et (b) après stabilisation à 100°C pendant une nuit. Echelle 20 nm.

L'étape de chauffage à 100°C est essentielle pour assurer la stabilité colloïdale des NPs. En effet, il semble que les objets formés lors de la dissolution du sel soient des amas de « NP + cystéines ». Cette hypothèse est soutenue par les observations au microscope électronique en transmission (MET) réalisées sur le dépôt de NPs en solution avant et après stabilisation (Figure 12). Les amas observés avant stabilisation présentent des diamètres de 50 à 150 nm. Il semble cependant que les NPs ne soient pas en contact physique. Nous pouvons l'attribuer à la présence de ligands, probablement plusieurs sphères de cystéine. Après stabilisation, le dépôt de NPs correspond à une monocouche homogène et auto-organisée ; résultant d'une bonne dispersion des NPs en solution avant le dépôt.

La répulsion stérique étant fortement réduite avec des petits ligands comme la cystéine, l'agglomération des NPs serait aisée en l'absence de répulsion électrostatique. Le potentiel zeta des NPs en solution confirme la bonne stabilité de la solution colloïdale car il est inférieur à -20 mV (Tableau 3). Le signe négatif de ce potentiel nous informe de la charge de surface. Cette information, corrélée au pH de la solution (pH=5) suggère que la cystéine présente la fonction COO^- vers la solution. En effet, les fonctions de la cystéine à pH=5 sont COO^- , NH_3^+ et SH^{19} (Tableau 4).

Fonction	Forme protonée	pKa	Forme déprotonée
Acide	-COOH	1.8	-COO ⁻
thiol	-SH	8.35	-S ⁻
amine	-NH ₃ ⁺	10.35	-NH ₂

Tableau 4 : PKa de chaque fonction de la cystéine.

Dès lors, comment expliquer la formation de ces amas de « NP+cystéine » en solution ? Sachant que la cystéine présente une fonction thiol, qui peut former un pont disulfure en présence d'oxygène, et que ses fonctions amine et acide peuvent interagir par liaisons hydrogènes, on suppose que ces interactions sont favorisées lors de l'étape de centrifugation. Ensuite, casser ces liaisons demande beaucoup d'énergie. On pense que le chauffage à 100°C de la solution permet de les rompre et de « libérer » progressivement les NPs -avec leur ligand- de l'amas. Nous ne sommes actuellement pas en mesure de justifier cette hypothèse ni de préciser la nature de ces interactions. Les caractérisations IR (§V.3.d) n'ont malheureusement pas donné les informations espérées à ce sujet.

V.2. Caractérisations magnétiques des NPs en solution et déposées sur un substrat

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques des NPs en solution ou déposées sur un substrat. Nous voulons ici examiner si les propriétés magnétiques des NPs ont été affectées par le traitement de re-dispersion dans l'eau. Nous pourrions craindre par exemple une oxydation de la surface des métaux au contact de l'eau.

V.2.a. Mesures magnétiques

Nous avons adapté la préparation des échantillons à chaque cas :

- « L'oursin » (5 mm environ) est prélevé avec une pipette pasteur dans la solution et déposé sur un substrat de silicium maintenu à 90°C pour accélérer l'évaporation de l'eau restante. Pour s'assurer que celui-ci ne soit pas décollé ou dégradé lors du montage du substrat sur la paille, le dépôt est maintenu sur le substrat par une colle diamagnétique.
- La solution est placée dans un godet suivant le même principe que l'échantillon de NaCl. Avant l'introduction dans le SQUID (régulé à 250K) l'échantillon est plongé dans un bain d'azote liquide. Cette étape évite la démixtion des NPs et du solvant lors d'un gel instantané de la solution et permet de préserver la dispersion des NPs dans l'eau gelée.

Pour les deux échantillons, nous avons réalisé les mesures ZFC et les cycles d'hystérésis à différentes températures (Figure 13). L'échantillon correspondant à la solution de NPs doit être re-dispersé et gelé à chaque nouvelle mesure pour travailler avec des NPs bien dispersées dans l'eau gelée.

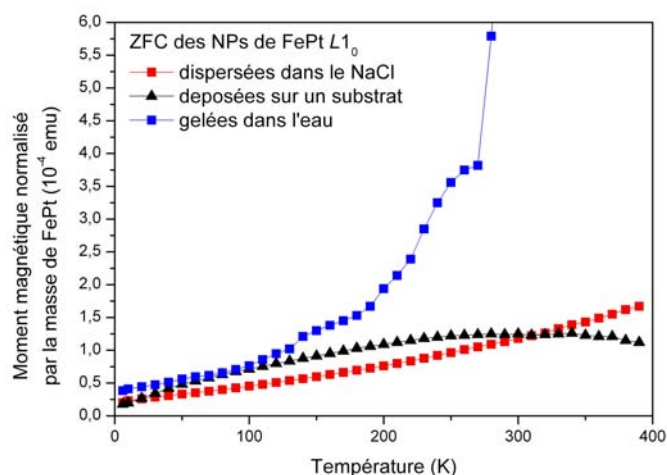


Figure 13: ZFC des NPs L_{10} dispersées dans NaCl (carré rouge), dans l'eau (carré bleu) et déposées sur un substrat (triangle noir).

V.2.b. Analyse de la solution de NPs

L'analyse de la courbe ZFC est assez complexe car des phénomènes inhabituels se produisent en solution. Celle-ci a été découpée en plusieurs zones pour faciliter l'analyse :

- En dessous de 200K des NPs dans l'eau ont un comportement tout à fait comparable à celui des NPs dans le sel. La dispersion des NPs en solution gelée est comparable à celle des NPs dispersées dans NaCl. Les NPs sont donc bien isolées les une des autres.
- Au-delà de 200K, l'aimantation du système augmente plus vite que la courbe de référence. Nous pensons que le solvant, ou du moins la couche à l'interface des particules, devenant plus mobile, chaque NP a la capacité d'aligner progressivement son axe d'anisotropie magnétique sur le champ appliqué. Ceci affecte fortement l'aimantation mesurée : à titre d'exemple, la rotation de 5° d'une NP orientée à 80° (10°) par rapport à l'axe du champ, augmentera l'aimantation dans l'axe du champ de 50% (1%).
- Ce phénomène s'accélère, comme attendu, à l'approche de la liquéfaction
- Une fois que l'eau est liquide, les NPs sont libres de mouvement en solution. Dans cette limite du mouvement Brownien, elles peuvent aligner leurs axes magnétiques suivant le champ et former des structures complexes en solution (chaînes ou autres).

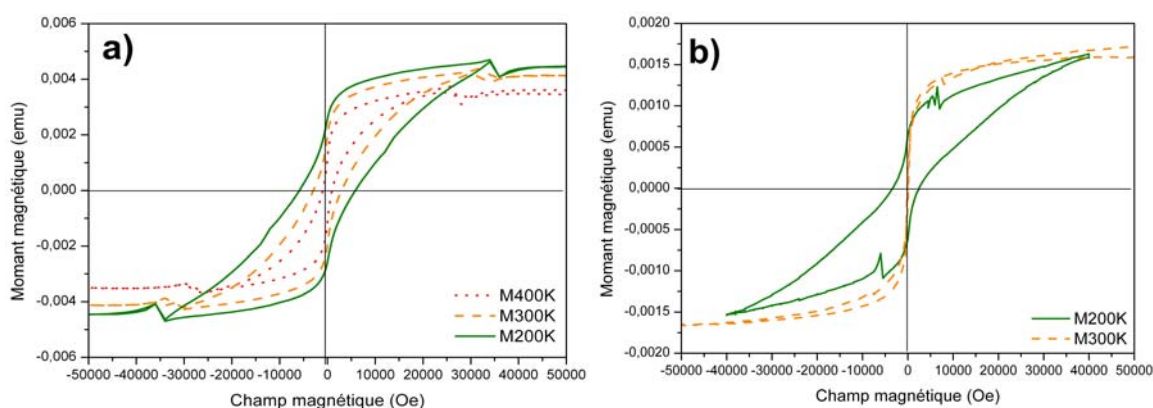


Figure 14: Cycle d'hystérésis des NPs L_{10} dispersées (a) dans NaCl et (b) dans l'eau.

Les mesures des cycles d'hystérésis s'interprètent dans le même contexte (Figure 14). A 300K, les NPs s'orientent suivant le champ magnétique appliqué. La seule limitation est associée au mouvement brownien, lequel explique certainement la forme de la courbe autour du champ nul. A 200K, les NPs sont à des positions fixes, mais la rotation qu'elles peuvent effectuer sur elles-mêmes, abaisse le champ coercitif observé.

V.2.c. Analyse du dépôt de NPs sur un substrat

L'allure des cycles d'hystérésis des NPs correctement dispersées dans le sel ou déposées sur un substrat (super-structure en forme « d'oursin ») est globalement similaire (cycle ouvert). Cependant, les valeurs caractéristiques des courbes, et en particulier le champ coercitif (H_c), sont différentes (Figure 15). A 200K, H_c des NPs sans interaction (dispersées dans le sel) est de 6000 Oe alors que les mêmes NPs déposée sur un substrat présentent un H_c de 1000 Oe. Le champ coercitif n'est pas directement représentatif du champ rémanent moyen de l'assemblée de NPs. Il dépend aussi des interactions entre les NPs qui vont modifier les processus de retournement de l'aimantation. Dans le cas d'une assemblée de macro-spins comme celles-ci, les interactions dipolaires sont généralement à l'origine des différences observées. Cependant, l'environnement des macro-spins et leurs configurations magnétiques peuvent être très complexes et difficiles à interpréter.

De ce fait la formation d'un « oursin » observé en solution, on serait tenté de parler de chaîne de NPs qui pourrait idéalement prendre les configurations ($\rightarrow\rightarrow$), ($\rightarrow\leftarrow$), ($\uparrow\uparrow$) et/ou ($\uparrow\downarrow$). Sans mesures et méthodes de caractérisation appropriées, nous ne pouvons pas conclure quant aux interactions entre les NPs de FePt $L1_0$.

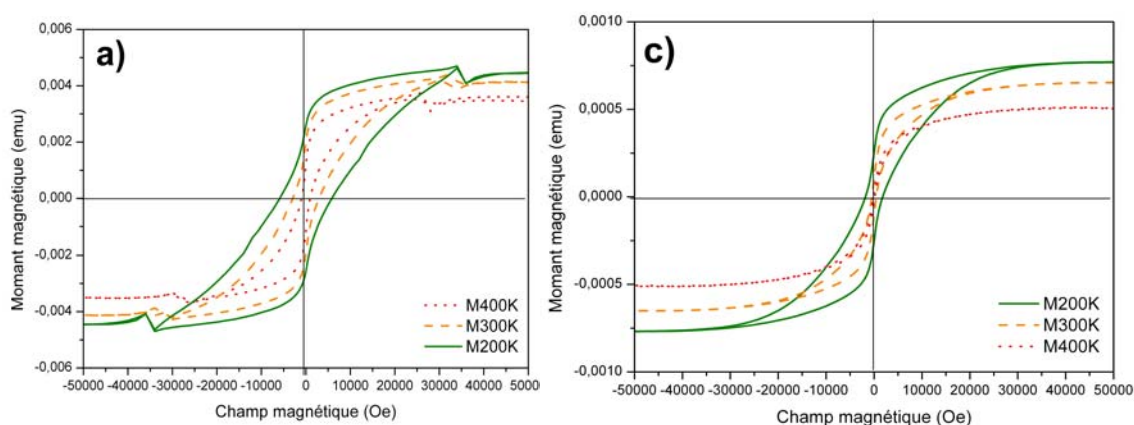


Figure 15 : Cycle d'hystérésis des NPs $L1_0$ dispersées dans le NaCl (a) et déposées sur un substrat (c). Température de mesure : 200K (plein), 300K (trait) et 400K (point).

V.2.d. Conclusion

Nous avons obtenu des NPs de FePt :

- stœchiométriques, d'un diamètre moyen de 3,9 nm
- chimiquement ordonnées dans la phase $L1_0$, et de ce fait avec une température de blocage bien supérieure à la température ambiante ($T_B=450$ K)
- formant des solutions stables en milieu aqueux, en présence de cystéine.

Ce dernier point constitue l'avancée majeure du travail décrit dans ce chapitre, car de nombreuses perspectives sont ainsi ouvertes, ces particules étant manipulables en vue d'autres étapes de synthèse chimique, ou de processus d'organisation.

V.3. Changement de ligand, transfert dans un autre solvant

La solution colloïdale obtenue grâce au protocole avec la cystéine permet de manipuler les NPs en solution et de les déposer de manière contrôlée sur un substrat (chapitre 7). La solution aqueuse ouvre un large champ de perspectives d'applications particulièrement en biologie. Pour aller au-delà et élargir encore le champ d'applications et les possibilités de ces NPs, nous avons d'une part mis au point le transfert de ces NPs en phase organique, après une étape d'échange de ligands, et d'autre part démontré la possibilité de modifier les ligands en phase aqueuse.

V.3.a. Motivations

L'échange de ligands, effectué en milieu aqueux, est motivé par les perspectives d'applications en biologie. Bien que la cystéine soit un ligand biocompatible, il serait nécessaire de fonctionnaliser les NPs par des fonctions biologiques actives. Ces ligands bio-fonctionnels sont généralement très coûteux et il n'est pas envisageable d'effectuer directement la récupération des NPs avec eux : en effet, l'étape de récupération est très consommatrice en ligands, puisqu'ils y sont utilisés en fort excès. Dès lors, l'échange de ligands en milieux aqueux est une solution viable.

Le transfert en phase organique est motivé par la possibilité de réaliser des étapes de synthèse chimique complémentaires. Par exemple, l'obtention d'objets complexes contenant un aimant permanent à température ambiante (NPs FePt $L1_0$) n'a encore jamais été étudiée/publiée. On peut ainsi imaginer des systèmes « FePt $L1_0$ / semi-conducteur » ou « FePt $L1_0$ / autre matériau magnétique » (antiferromagnétique ou ferromagnétique doux...).

V.3.b. Protocoles développés

Dans les deux cas, l'échange de ligand passe par un transfert dans le chloroforme. Le système biphasique eau-chloroforme permet l'échange des ligands pour les particules situées à l'interface entre les deux solvants. Après précipitation et re-dispersion des NPs, les solutions ainsi obtenues sont caractérisées par DSL pour déterminer le diamètre hydrodynamique et le potentiel zeta (§V.3.c) ; les précipités sont analysés par spectroscopie infrarouge (FMR) pour déterminer les ligands en surface des NPs (§V.3.d).

Le protocole est le suivant : 5mL de solution colloïdale de NPs dans la cystéine (0,3 mg/mL) sont ajoutés aux 5mL de chloroforme. Ensuite, 5 μ mol du ligand sont ajoutés (cas n°1 : acide mercaptoundécanoïque, MUA ; cas n°2 : 1-hexadécane-thiol, HDT) et la solution biphasique est mélangée avec un vortex pendant 12h. La phase organique est isolée et les NPs sont précipitées par l'addition de 15 mL d'éthanol et isolées par centrifugation (5000 tr/s, 20 min). Le précipité obtenu est séché. Les NPs se re-dispersent spontanément (sans agitation ni ultrasons) dans le solvant approprié (cas n°1 : solution aqueuse de pH=9 ; cas n°2 : toluène ou hexane).

On notera que la stabilité de la solution de NPs, avant le transfert, est un point important pour obtenir une solution colloïdale après celui-ci. Un échange de ligands (cas n°1) a été effectué sur une solution mère non stabilisée, la solution obtenue après transfert sédimentant au bout de 5 min (comme la solution mère).

V.3.c. Caractérisation des solutions par DSL

Les diamètres hydrodynamiques des objets en solution correspondent aux NPs avec leurs ligands. L'échange de ligands n'a donc introduit aucune agglomération. On notera cependant que les rayons hydrodynamiques observés avec le MUA (11 carbones) et l'oleylamine (14 carbones) sont inférieurs à ceux de la solution mère avec la cystéine (4 carbones). Nous avons discuté la formation de chaînes cystéine (§V.1.c). Les valeurs correspondant à la taille du ligand MUA (1,4 nm) sont cohérentes avec la longueur de sa chaîne carbonée.

Le signe négatif du potentiel zéta correspond aux fonctions acides déprotonées du MUA (COO^-) à pH 9. La stabilité de la solution colloïdale est bien meilleure avec ce ligand puisque la stabilisation électrostatique plus importante (-56,0mV au lieu de -32,4mV pour la cystéine) est complétée par une stabilisation stérique (longue chaîne carbonée).

Echantillon NPs L1 ₀		Position du pic (nm)		Aire (%)	Potentiel Zeta (mV)	
pH	Ligand	moyenne	σ^*		moyenne	σ^*
5	Cystéine	10,8	1,9	99,6%	-32,4	2,1
9	MUA	6,8	0,4	100%	-56,0	2,7

Tableau 5: mesures du diamètre hydrodynamique, du pH et du potentiel zeta des solutions colloïdales de NPs avant et après transfert de ligand. * σ correspond à la déviation standard mesurée

V.3.d. Analyse des ligands par absorption IR

Les analyses IR permettent de sonder les ligands autour des NPs. Pour préparer l'échantillon, les NPs sont précipitées puis raclées au fond du flacon pour pouvoir être déposées sur l'analyseur FMTS (pointe diamant). Ce système permet de s'affranchir des pastilles de KBr couramment utilisées, qui requièrent de grandes quantités de NPs. Pour l'analyse, les spectres d'absorptions obtenus (600cm^{-1} - 4000cm^{-1}) sont comparés aux spectres mesurés des ligands seuls (Figure 16-a).

Dans un premier temps, discutons les résultats obtenus avec la cystéine. Le ligand seul présente les pics caractéristiques de ses fonctions (Figure 16-a). Les abréviations st et δ correspondent aux modes de vibration d'élongation et de déformation respectivement.

- la vibration st de N-H : 3370 cm^{-1} ;
- la vibration st de C-H : 2860 cm^{-1} (très large pic);
- la vibration st de S-H : 1500 cm^{-1} ;
- la vibration δ de C=O : 1750 cm^{-1} ;
- les vibrations δ de N-H : 1500 cm^{-1} (double pics fins);
- la vibration st de C-N : $1200\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ (double pics fins)

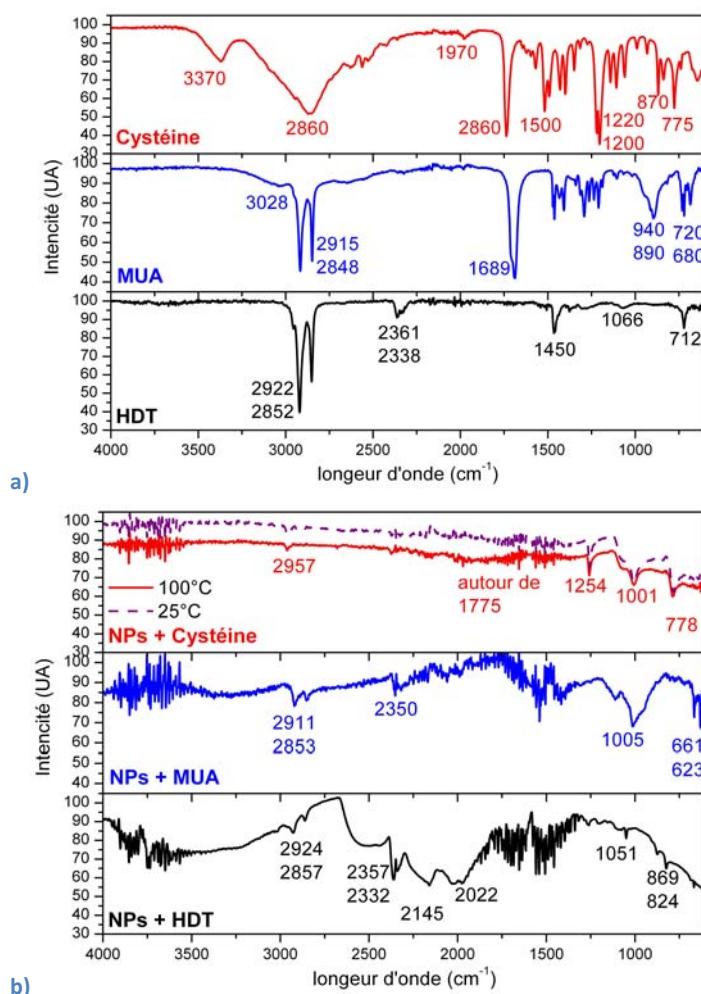


Figure 16 : Spectre d'absorption IR (a) des ligands seuls et (b) des NPs avant et après échange de ligand.

Le spectre de transmission des NPs entourées de cystéine à 25°C et 100°C est très bruité et peu de pics de vibration sont visibles (Figure 16). En effet, le signal des vibrations des ligands est faible (30% en masse de ligand) et très sensible aux liaisons entre la cystéine et la NP. Quatre pics de vibration sont visibles :

- la vibration σ de C-H (2957cm^{-1}) est un peu décalé et beaucoup moins large
- la vibration σ de C-N : 1254cm^{-1}
- les vibrations δ non déterminée à 1000cm^{-1} (peut être une liaison fortement modifiée par la présence de la NP)

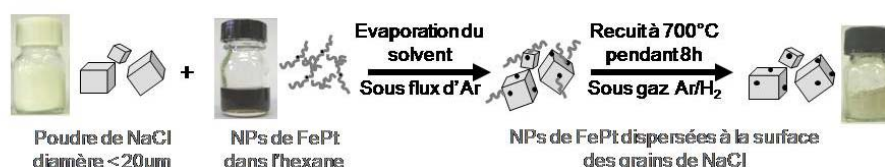
Deux zones de vibrations sont identifiables de 1200cm^{-1} à 1700cm^{-1} , qui correspondaient aux pics de C=O et N-H de la cystéine seule. La présence de cystéine autour des NPs de la solution mère est validée mais à cause du signal bruité, elle ne pourra être évaluée après les échanges de ligands.

Les molécules MUA et HDT présentent toutes deux de longues chaînes carbonées dont le signal caractéristique (double pic fins de la vibration σ de C-H à 2920 et 2850cm^{-1} ; Figure 16-b) est identifiable sur les spectres des NPs aux mêmes longueurs d'onde. Les échanges de ligands ont donc été réussis.

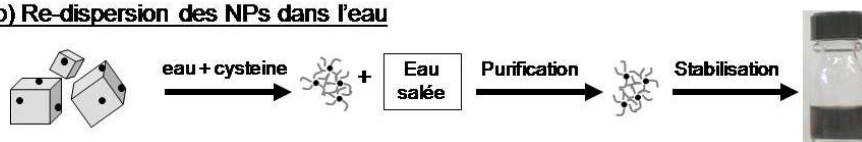
VI. Conclusion

Le recuit haute température de NPs de FePt dans une matrice de sel permet d'effectuer un changement de phase cristalline - phase cfc vers la phase $L1_0$ – sans provoquer la coalescence des NPs (Figure 17-a). Les NPs obtenues après le traitement thermique présentent un paramètre d'ordre chimique très élevé, de $S=0,85$ (caractérisation DRX). Preuve supplémentaire de la qualité de la mise en ordre chimique, l'alternance des plans de fer et de platine dans l'alliage a pu être observée par microscopie électronique en transmission. Enfin, les remarquables propriétés magnétiques associées à la phase $L1_0$ sont observées : les NPs de FePt ne présentent plus un comportement superparamagnétique, et ceci bien au dessus de la température ambiante ($T_B=450K$).

a) Traitement thermique



b) Re-dispersion des NPs dans l'eau



c) Changement de ligand et transfert en phase organique

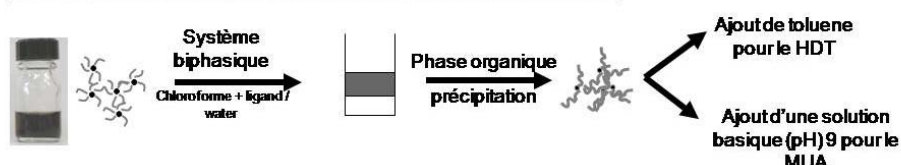


Figure 17 : Schéma global des étapes de recuit thermique (a), de récupération (b) et transfert (c) des NPs de FePt en solution colloïdale.

A la fin du protocole de recuit décrit par la littérature, que nous avons reproduit, les NPs de FePt (sans ligands organiques) sont dispersées sur la surface des grains de sel et ne sont pas accessibles pour d'éventuelle manipulations ou applications. C'est pourquoi nous avons mis en place un protocole détaillé qui permet de séparer les NPs de la matrice de NaCl et de les re-disperser en solution colloïdale (Figure 17-b). Il s'est avéré primordial que ces deux étapes se passent simultanément en solution pour s'affranchir de l'agglomération irréversible des nano-aimants entre eux. La solution colloïdale obtenue grâce au protocole utilisant la cystéine permet de manipuler les NPs et de les déposer de manière contrôlée sur un substrat (chapitre 7).

Pour élargir le champ d'applications, nous avons complété cette étude par la mise au point d'un protocole l'échange de ligand en milieu aqueux, et le transfert des NPs en phase organique (Figure 17-c).

VII. Bibliographie

- ¹ Elkins, K.; Li, D.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Chen, K. H.; Liu, J. P., Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, (14), 2306-2309.
- ² Delattre, A.; Pouget, S.; Jacquot, J. F.; Samson, Y.; Reiss, P., Stable Colloidal Solutions of High-Temperature-Annealed L1(o) FePt Nanoparticles. *Small* **2010**, 6, (8), 932-936
- ³ Lee, D. C.; Mikulec, F. V.; Pelaez, J. M.; Koo, B.; Korgel, B. A., Synthesis and magnetic properties of silica-coated FePt nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (23), 11160-11166.
- ⁴ Yamamoto, S.; Morimoto, Y.; Ono, T.; Takano, M., Magnetically superior and easy to handle L1(0)-FePt nanocrystals. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, (3).
- ⁵ Kim, J. M.; Rong, C. B.; Liu, J. P.; Sun, S. H., Dispersible Ferromagnetic FePt Nanoparticles. *Advanced Materials* **2009**, 21, (8), 906-+.
- ⁶ Kim, J.; Rong, C. B.; Lee, Y.; Liu, J. P.; Sun, S. H., From Core/Shell Structured FePt/Fe₃O₄/MgO to Ferromagnetic FePt Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (23), 7242-7245.
- ⁷ Li, D. R.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Elkins, K.; Liu, J. P., Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (8).
- ⁸ Liu, J. R.; Elkins, K.; Li, D.; Nandwana, V.; Poudyal, N., Phase transformation of FePt nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* **2006**, 42, (10), 3036-3041.
- ⁹ Jones, B. A.; Dutson, J. D.; O'Grady, K.; Hickey, B. J.; Li, D. R.; Poudyal, N.; Liu, J. P., Magnetic properties of FePt nanoparticles annealed with NaCl. *IEEE Transactions on Magnetics* **2006**, 42, (10), 3066-3068.
- ¹⁰ Rong, C. B.; Li, D. R.; Nandwana, V.; Poudyal, N.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Zeng, H.; Liu, J. P., Size-dependent chemical and magnetic ordering in L1(0)-FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (22), 2984-+.
- ¹¹ Rong, C. B.; Poudyal, N.; Chaubey, G. S.; Nandwana, V.; Skomski, R.; Wu, Y. Q.; Kramer, M. J.; Liu, J. P., Structural phase transition and ferromagnetism in monodisperse 3 nm FePt particles. *Journal of Applied Physics* **2007**, 102, (4).
- ¹² Rong, C. B.; Poudyal, N.; Chaubey, G. S.; Nandwana, V.; Liu, Y.; Wu, Y. Q.; Kramer, M. J.; Kozlov, M. E.; Baughman, R. H.; Liu, J. P., High thermal stability of carbon-coated L1(0)-FePt nanoparticles prepared by salt-matrix annealing. *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, (7).
- ¹³ Rong, C. B.; Nandwana, V.; Poudyal, N.; Chaubey, G. S.; Liu, J. P., Phase Transformation and Magnetic Hardening in Isolated FePt Nanoparticles. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2009**, 8, (4), 437-443.
- ¹⁴ Martins, A.; Souza-Neto, N. M.; Fantini, M. C. A.; Santos, A. D.; Prado, R. J.; Ramos, A. Y., X-ray absorption spectroscopy study of FePt thin films. *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, (1).

¹⁵ Rong, C. B.; Li, D. R.; Nandwana, V.; Poudyal, N.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Zeng, H.; Liu, J. P., Size-dependent chemical and magnetic ordering in L1(0)-FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (22), 2984

¹⁶ F Tournus, F.; Blanc, N.; Tamion, A.; Hillenkamp, M.; Dupuis, V., Dispersion of magnetic anisotropy in size-selected CoPt clusters. *Physical Review B* **2010**, 81, (22) C0405

¹⁷ S. Rohart, V. Repain, A. Thiaville and S. Rousset Limits of the macrospin model in cobalt nanodots with enhanced edge magnetic anisotropy *Phys. Rev. B* **2007** 76, 104401

¹⁸ Rohart, S.; Repain, V.; Tejeda, A.; Ohresser, P.; Scheurer, F.; Bencok, P.; Ferre, J.; Rousset, S., Distribution of the magnetic anisotropy energy of an array of self-ordered Co nanodots deposited on vicinal Au(111): X-ray magnetic circular dichroism measurements and theory. *Physical Review B* **2006**, 73, (16) 5412

¹⁹ Standley H., *Organic chemistry (5th edition)* Pine Mc Grawhill, int end, page 819

Chapitre 7

Dépôts contrôlés de NPs de FePt $L1_0$ sur des substrats nanostructurés

Le dépôt contrôlé de NPs présentant une faible dispersion en taille constitue un vrai défi du point de vue fondamental, et un enjeu considérable d'un point de vue applicatif.

- L'auto-organisation de monocouches de NPs sur de grandes surfaces
- L'auto-organisation en 3D
- Le positionnement de NPs sur des substrats structurés en surface et/ou fonctionnalisés

L'auto-organisation de NPs magnétiques se révèle encore plus délicate puisque les interactions magnétiques peuvent jouer un rôle, car la rupture de symétrie associée à l'axe de facile d'aimantation complique encore le processus d'auto-organisation (chapitre 4-§I.2.a).

Pour l'instant, l'organisation des NPs de FePt est beaucoup étudiée à cause de leurs applications potentielles dans des média magnétiques¹. Pourtant, les études dans la littérature se sont concentrées sur l'organisation des NPs de FePt chimiquement désordonnées² (et donc de faible anisotropie magnétique) car les protocoles permettant l'obtention de NPs FePt $L1_0$ sans coalescence sont difficiles à mettre en œuvre ou très récents³.

Au cours de cette thèse, les NPs de FePt en phase $L1_0$ ont été obtenues sans coalescence avec succès. Une seconde étape a permis de récupérer les NPs en solution aqueuse stable, ce qui a permis d'étudier les processus d'auto-organisation.

Paramètre très peu exploré, l'influence d'un champ magnétique extérieur peut modifier les processus d'auto-organisation des particules. On s'attend à ce qu'un tel champ soit requis pour obtenir un alignement des axes de facile aimantation dans une direction spécifique.

Les deux études présentées dans ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec deux autres laboratoires (INAC/SPRAM/LASSO et BioColloNa/LTM/CNRS). Il s'agit de déposer des NPs de FePt $L1_0$ de 4 nm sur des substrats nanostructurés (4 nm -50 nm), par des méthodes de dépôt adaptées (dip-coating, évaporation contrôlée dans un système microfluidique). Le Tableau 1 résume les méthodes utilisées et les spécificités des substrats. Les travaux présentés dans ce chapitre sont encore en cours de développement, notamment en ce qui concerne les dépôts sous champ magnétique.

§	Substrat	structuration	Cause de la structuration	Méthode de dépôt
II	Wafer de silicium	Aucune	-	A la tournette
III	Silicium recouvert d'une couche mince de silice mésoporeuse	Cavité sphérique de 5-6 nm	Auto-organisation de micelles	Dip-coating
IV	Silicium recouvert d'une couche mince de polymère lithographiée	Lignes 50 nm x 2 µm	lithographie électronique du polymère	Evaporation du solvant en cellule µfluidique

Tableau 1 : résumé des conditions expérimentales des dépôts de NPs de FePt $L1_0$.

I. Sommaire

I.	Sommaire	162
II.	Dépôts à la tournette de NPs $L1_0$ sur des substrats plats	163
II.1.	Protocoles de dépôt	163
II.2.	Résultats	163
II.2.a.	Effet de la concentration	163
II.2.b.	Effet du champ magnétique	164
III.	Dépôts de NPs $L1_0$ sur des couches minces de mésoporeux ouverts.	165
III.1.	Fabrication du substrat	165
III.1.a.	Procédé sol-gel pour la couche de silice	165
III.1.b.	Les tensioactifs pour la structure mésoporeuse	166
III.1.c.	Dépôt des films par tirage : le dip-coating	166
III.1.d.	L'extraction du tensioactif et l'ouverture des pores	167
III.2.	Dépôt des NPs	168
III.2.a.	Protocole du dépôt.....	168
III.2.b.	Résultats	169
III.3.	Conclusion et perspectives.....	170
IV.	Dépôts de NPs de phase $L1_0$ dans un dispositif microfluidique	171
IV.1.	Elaboration de la cellule microfluidique et du substrat	171
IV.1.a.	Fabrication du substrat	171
IV.1.b.	Elaboration de la cellule μ fluidique.....	172
IV.1.c.	Forces en jeux pour le contrôle du dépôt	174
IV.2.	Dépôt des NPs	175
IV.2.a.	Protocole du dépôt-avec et sans champ	175
IV.2.b.	Résultats	175
IV.3.	Conclusion et Perspectives.....	177
V.	Conclusion- Perspectives.....	178
VI.	Bibliographie.....	179

II. Dépôts à la tournette de NPs $L1_0$ sur des substrats plats

Avant d'aborder les dépôts de NPs de FePt sur des substrats structurés, nous allons présenter les résultats préliminaires sur le dépôt à la tournette (spin-coating) de ces NPs sur des substrats plats (wafer de silicium, présentant un oxyde natif, ou thermiquement oxydé). Les NPs sont déposées avec ou sans champ magnétique pour étudier ses effets lors du dépôt.

II.1. Protocoles de dépôt

Les NPs de FePt sont issues de la synthèse Nitrile (chapitre 2), recuites dans le sel et re-dispersées dans l'eau suivant les protocoles décrits au chapitre 6. Les NPs de FePt présentent la phase cristalline $L1_0$ et des macro-spins stables à la température ambiante ($T_B=450K$) ; elles sont dispersées dans l'eau (avec des concentrations variant de quelques mg/l à quelques $\mu g/l$) et stabilisées par la cystéine. La solution colloïdale stabilisée est utilisée pour le dépôt sur les substrats de silicium.

Les substrats utilisés sont de deux types : wafer de silicium non traité et wafer de silicium thermiquement oxydé (avec une couche d'oxyde de 200nm d'épaisseur) présentant respectivement les fonctions Si-H et Si-OH.

Le dépôt de 50 μL de la solution de NPs (5 g.L⁻¹) triée en taille est effectué à la tournette (10 s, 30 tr.s⁻¹, 40 tr.s⁻²) sur le substrat (7x7mm) préalablement lavé à l'acétone et séché. Les analyses au microscope électronique sont effectuées sur le MEB ZEISS de la plateforme de nano-caractérisation (PFNC). Pour le dépôt sous champ, un aimant plat en néodymium (de 10x10 mm et 5 mm d'épaisseur) est placé au centre de la tournette. Le substrat est fixé au centre de l'aimant (avec de la pâte adhésive) subit alors un champ de 320 kJ/m².

II.2. Résultats

L'aspect des dépôts de NPs de FePt $L1_0$ est similaire à ceux de NPs super-paramagnétique. Les analyses n'ont pas montré de différence significative entre les substrats. Nous avons dans la suite approfondis les études sur les substrats de silicium thermiquement oxydés pour comparer les résultats obtenus avec dépôt sur substrats structurés.

II.2.a. Effet de la concentration

Suivant la concentration en NPs, il est possible de déposer une monocouche continue de NPs de FePt $L1_0$ ou de répartir et d'isoler les NPs ou amas de NPs sur le substrat (Figure 1). On remarquera que la qualité de l'auto-organisation des NPs dans la monocouche dépend de la dispersion en taille (15% ici au lieu de 7% pour les NPs avant recuit) et que la faible fraction de NPs qui s'écarte fortement de la moyenne en taille perturbe fortement le réseau hexagonal.

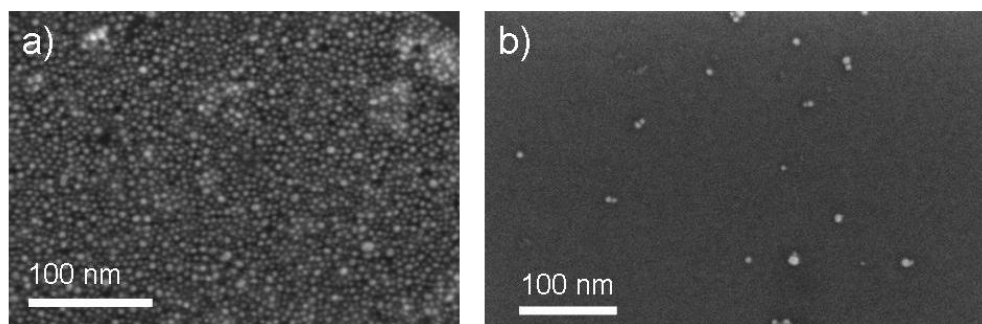


Figure 1 : Image MEB du dépôt à la tournette de NPs de FePt $L1_0$ sur un substrat plat de silicium thermiquement oxydé. Concentrations en NPs de la solution de NPs de (a) qq mg/l, (b) qq μ g/l.

II.2.b. Effet du champ magnétique

Pour cette étude, nous avons choisi une concentration intermédiaire qui permet d'obtenir sans champ l'auto-organisation d'une couche composée d'une dizaine de NPs (monocouche) sur le substrat. On espère ainsi pouvoir discriminer les effets à courte (une NP avec sa voisine) et grande (à 2-3 NP) distances.

En l'absence de champ magnétique, les dizaines de NPs s'auto-organisent entre elles et forment un disque. C'est la configuration qui minimise les énergies de surfaces. En présence d'un champ magnétique perpendiculaire au substrat, l'organisation des NPs est légèrement modifiée : les NPs ont tendance à former des lignes, typiquement larges de 3 à 10 NPs. Ces « lignes » sont préférentiellement orientées dans une direction sans que cette orientation n'ait encore été corrélée avec le sens de l'écoulement du solvant lors du dépôt. Pour discriminer cet effet d'une interaction à longue distance (10-15nm), des essais complémentaires sont en cours.

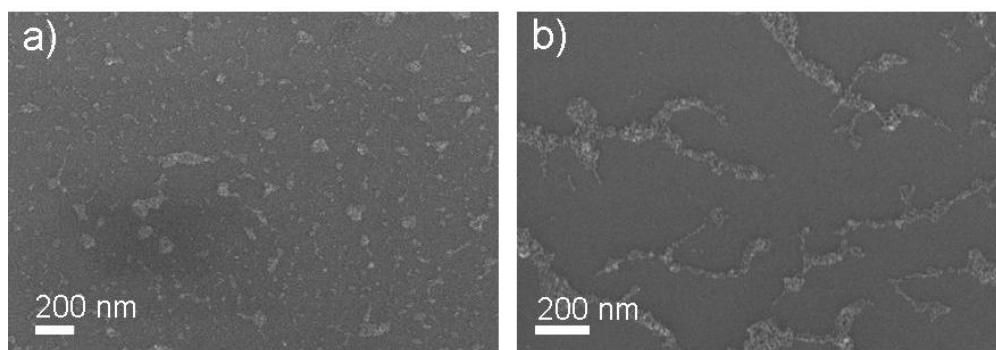


Figure 2 : Image MEB du dépôt à la tournette de NPs de FePt $L1_0$ sur un substrat plat de silicium thermiquement oxydé. (a) sans et (b) avec la présence d'un champ magnétique perpendiculaire au substrat.

III. Dépôts de NPs $L1_0$ sur des couches minces de mésoporeux ouverts.

Le principe de cette étude consiste à déposer une seule NP dans chacun des motifs hémisphériques (cuvettes) organisés sur la surface. Dans notre cas, une surface présentant des motifs (5-6 nm) de taille comparable à celle des NPs (4nm) est nécessaire. Pour obtenir des motifs organisés sur de grandes distances et pour atteindre cette faible taille latérale du motif, l'impression de motifs via l'attaque (chimique, électronique...) d'une couche mince (polymère...) n'est pas suffisante⁴. L'approche « bottom-up » a donc été sélectionnée par S. Dourdain dans le laboratoire INAC/SPRAM/LASSO^{5,6}.

L'expérience consiste à déposer une couche mince de silice mésoporeuse sur un substrat de silicium (obtenue par une phase micellaire sphérique) et d'abraser sa surface pour faire apparaître les cavités (Figure 3 -1^{er} étape). Les mésopores étant fonctionnalisés par des groupements capables d'interagir avec les NPs, la méthode d'abrasion a été adaptée pour conserver les fonctions chimiques présentes dans les cuvettes. Ensuite, les NPs de FePt $L1_0$ sont déposées par dip-coating sur le substrat nanostructuré et sélectivement fonctionnalisé dans les cuvettes (Figure 3-2^{ème} étape).

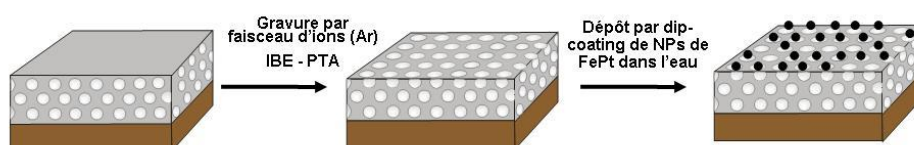


Figure 3 : Schéma des étapes permettant l'ouverture des pores du substrat mésoporeux et du dépôt les NPs de FePt $L1_0$ sur celui-ci.

III.1. Fabrication du substrat

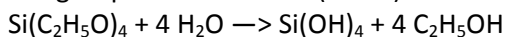
La synthèse des matériaux mésoporeux est basée sur l'auto-organisation mésoscopique de tensioactifs, figée par une matrice inorganique de silice⁷. L'auto-organisation des tensioactifs, et la poly-condensation du réseau de silice, sont induits par l'évaporation des solvants lors du dépôt de ces matériaux et nécessitent de contrôler simultanément un grand nombre de paramètres. L'évacuation du réseau organique structurant puis l'ablation de la surface laisse la place à un réseau monodisperse et périodique de mésopores ouverts en surface.

III.1.a. Procédé sol-gel pour la couche de silice

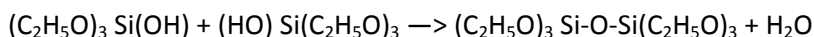
Le procédé sol-gel nécessite des précurseurs de Si, entourés de ligands organiques. Par hydrolyse et polycondensation de ces précurseurs, un réseau tri-dimensionnel d'oxyde pourra être formé. Le protocole utilisé par S. Dourdain permet de former une matrice de silice à l'aide des précurseurs tétraéthoxysilane TEOS (un atome de silicium entouré de 4 ligands éthoxy).

Le procédé sol-gel a lieu en quatre étapes :

- L'hydrolyse complète des précurseurs de Si par 4 molécules d'eau conduit à la formation de groupements silanols (Si-OH) :



- Les précurseurs partiellement hydrolysés vont se condenser entre eux, pour former des liaisons Si-O-Si :



- Par condensations successives, ce processus conduit à la formation de particules colloïdales : « le sol ».
- La transition « sol-gel » a lieu quand les particules s'agrègent entre elles, et quand la viscosité du milieu devient si importante que le liquide finit par se figer. Cet assemblage s'achève par l'apparition d'un « gel » solide, transparent, constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant.

III.1.b. Les tensioactifs pour la structure mésoporeuse

Suivant leur concentration, les tensioactifs (tête hydrophile - queue hydrophobe) forment dans l'eau des phases lyotropes (micelles sphériques, cylindriques, lamelles - Figure 4). A très faible concentration, les molécules sont simplement dispersées dans l'eau. Quand la concentration en molécules tensioactives augmente, on observe à partir de la concentration micellaire critique (CMC) la formation de micelles qui résultent de l'auto-association de molécules individuelles. Un ordre de plus en plus compact s'établit au fur et à mesure que la proportion d'eau diminue. On appelle alors ces phases ordonnées des cristaux liquides ou des mésophases.

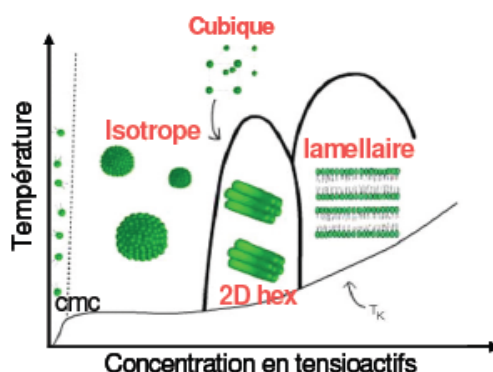


Figure 4 : Phases isotopes d'un tensioactif dans de l'eau en fonction de la température et de sa concentration dans l'eau. Extrait de [5].

III.1.c. Dépôt des films par tirage : le dip-coating

Les solutions de précurseur de silice et de tensioactifs sont mises en présence avec un solvant volatil (éthanol), puis le dépôt des films minces mésostructurés est réalisé par tirage (ou dip-coating) sur des substrats de silicium. Cette méthode illustrée à la Figure 5, consiste à tremper un substrat dans la solution et à le ressortir à vitesse constante (ici $V=14\text{cm/min}$). L'éthanol s'évapore rapidement, impliquant l'augmentation de la concentration des autres constituants, déclenchant ainsi les mécanismes d'auto-assemblage des tensioactifs, et de transition sol-gel des précurseurs de silice. Le schéma, présenté à droite de la Figure 5, permet d'illustrer la structuration par évaporation rapide : au delà de la concentration micellaire critique, les micelles s'organisent, et le réseau polymérique de

silice poly-condense. La mésophase formée est alors figée. Le dépôt du film sera gouverné par la compétition entre la force de gravité appliquée au liquide tiré, sa viscosité, et la vitesse du tirage. Les tensioactifs utilisés dans cette étude sont des copolymères triblocs F127 (EO99PO69EO99), lesquels permettent d'obtenir la phase micellaire sphérique. Les pores de 5 à 6nm sont arrangés suivant une symétrie cubique *Im3m*.

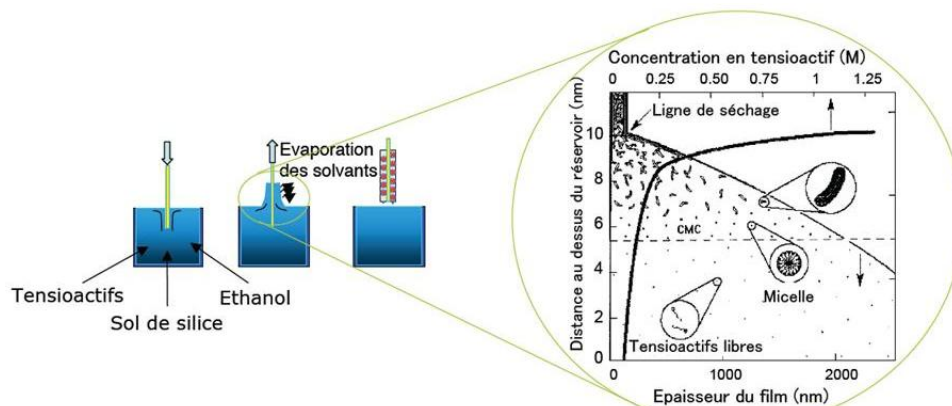


Figure 5 : Schéma du dépôt par tirage du mésoporeux en couche mince sur un substrat. A droite, zoom sur la ligne de séchage : auto-assemblage des tensioactifs, et transition sol-gel des précurseurs de silice. Extrait de [5].

La fonctionnalisation des pores, en utilisant la méthode ci-dessus, consiste à faire porter les fonctions chimiques -CN ou -SH par des co-précurseurs de silice dans la solution de départ. Cette méthode présente l'avantage de former et de fonctionnaliser des films en une seule étape. La co-hydrolyse-polycondensation des précurseur tétraéthoxysilane (TEOS) et des précurseurs fonctionnalisés, organo triéthoxysilane (R-(CH₂)₃-Si(OEt)₃) conduit à la formation de (R- SiO_{1.5})_n(SiO₂)_n. Ce co-précurseur est porteur d'une fonctionnalité (chaîne carbonée et fonction chimique) qui interagit avec les chaînes hydrophobes du tensioactif⁸. Il est donc attiré par les micelles et rejeté à l'interface silice/tensioactif. Cette méthode permet ainsi de fonctionnaliser spécifiquement la surface des mésopores après extraction des tensioactifs.

III.1.d. L'extraction du tensioactif et l'ouverture des pores

L'extraction des tensioactifs est nécessaire à la préparation des films minces mésoporeux. La calcination est le protocole le plus répandu pour extraire les surfactants. Elle induit cependant de fortes contraintes thermiques qui ont tendance à écraser les mésostructures. Par ailleurs, cette méthode détruit les fonctionnalités organiques introduites dans les structures. L'extraction des surfactants par rinçage des films à l'éthanol a donc été mise en place pour obtenir des films mésoporeux peu distordus sans surfactants.

Une fois cette étape réalisée, les pores sont vides et présentent en surface, suivant les cas, les fonctions -OH (sans co-polycondensation inorganique), -CN ou SH (Figure 6 - a). La surface de la couche mince subit une ablation de quelques nanomètres par IBE (Ion Beam Etching, 20keV) sous incidence rasante (<5°). Le faisceau d'ions Argon abrase la surface du mésoporeux sans détruire les fonctions organiques présentes à l'intérieur des pores. L'ablation contrôlée à quelques nm.s⁻¹ permet d'obtenir en surface des demi-cavités sphériques fonctionnalisées (Figure 6-b).

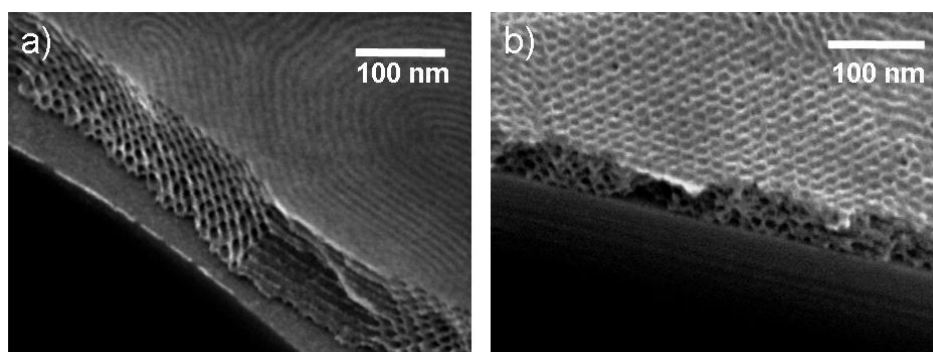


Figure 6: Images MEB des substrats mésoporeux clivé (a) avant et (b) après le traitement IBE pour abraser la surface. Extrait de [6].

III.2. Dépôt des NPs

Une fois la surface nanostructurée obtenue, il reste à déposer les NPs de FePt $L1_0$ de 4 nm dans les cavités de 5-6 nm. L'encombrement stérique des ligands - la cystéine - ne devrait pas empêcher le positionnement des NPs. Cette étude a pour objectif :

- de valider le dépôt de NPs de FePt $L1_0$ sur un substrat nanostructuré
- de valider la conservation de la fonctionnalisation des pores après le traitement IBE
- de déterminer si la fonctionnalisation des pores par une fonction chimique appropriée améliore le positionnement des NPs.

III.2.a. Protocole du dépôt

Rappelons ici que les NPs de FePt sont issues de la synthèse Nitrile (chapitre 2), recuites dans le sel et re-dispersées dans l'eau suivant le protocole décrits au chapitre 6. Les NPs de FePt présentent la phase cristalline $L1_0$, et donc magnétiquement des macrospins d'orientations stables à température ambiante ($T_B=450K$) ; elles sont dispersées dans l'eau (concentration de quelques dizaines de mg/L) en présence de cystéine. La solution colloïdale stabilisée est utilisée pour le dépôt sur le substrat mésoporeux.

Le substrat est une couche mince mésoporeuse de silice de 50 nm (pores de 5 à 6 nm de diamètre et murs de 5 à 6 nm) dont les tensioactifs ont été éliminés et la couche de surface abrasée (voir ci-dessus). Deux cas ont été étudiés : les substrats non fonctionnalisés et les substrats présentant des fonctions $-CN$ à la surface des pores. Cette fonction chimique a été choisie pour la forte interaction qu'elle présente avec le platine (liaison π , discutée au chapitre 2).

Le dépôt par dip-coating a été réalisé de la façon suivante (Figure 5):

- 4mg de NPs de FePt $L1_0$ sont dispersées dans 20mL d'eau dé-ionisée et de cystéine.
- Le film est immergé 5 min dans la solution.
- Le film est retiré par étirement (dip-coating) à une vitesse de 14 cm/min.
- La surface est rincée avec 5 mL l'eau désionisée et séchée sous argon.

III.2.b. Résultats

Les dépôts sont analysés par imagerie MEB (Figure 7). Dans le cas de la surface fonctionnalisée, les NPs de FePt L1₀ sont uniformément réparties sur toute la surface du substrat et n'ont pas migré lors du rinçage sur des zones non immergées pendant le dépôt. Par contre, toutes les NPs ne sont pas dans les pores et tous les pores ne sont pas occupés par des NPs. On remarquera également la présence d'agrégats de 2 à 5 NPs. L'analyse des images MEB permet de mettre en relief le rôle de la fonctionnalisation des pores (Figure 7– b et c). En effet, il apparaît que la cystéine s'échange facilement au profit de la fonction –CN présente à la surface des pores et que cet échange favorise sensiblement l'accrochage des NPs sur le substrat. Une étude a été effectuée avec des substrats recouverts d'une couche de silice pour dé-corréler les effets de forme des interactions électrostatiques entre une NP et un substrat (Figure 7 –a). Il apparaît que la nano-structuration n'est pas suffisante pour favoriser le dépôt des NPs.

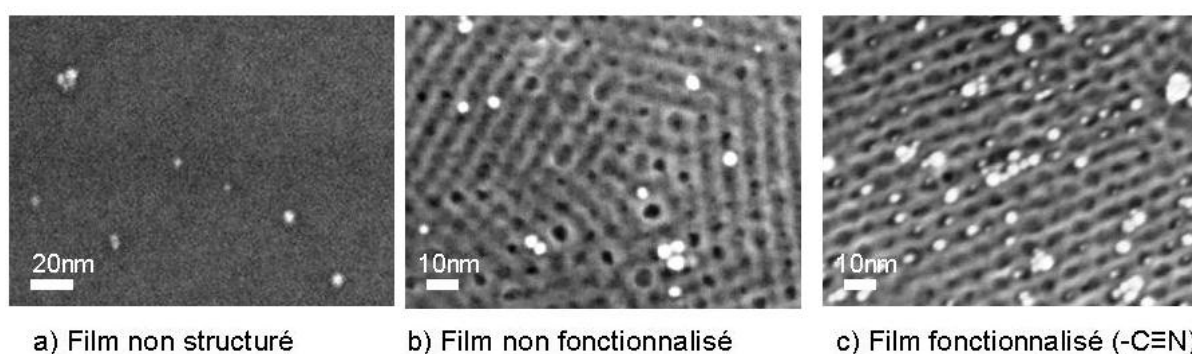


Figure 7: Image MEB du dépôt de NPs de FePt L1₀ sur (a) un substrat de silice non structuré et sur le substrat mésoporeux (b) non fonctionnalisé, (c) fonctionnalisé par des fonctions –CN.

Dans le cas des substrats fonctionnalisés (Figure 7-c ; Figure 8), une analyse statistique et systématique des images permet de remonter au positionnement des NPs par rapport aux pores. On distingue les NPs dans les pores et entre les pores et les agrégats de NPs : un peu moins de la moitié des pores sont occupés par une NPs ou un agrégat et 77% des NPs (non agrégées) sont correctement positionnées dans les pores.

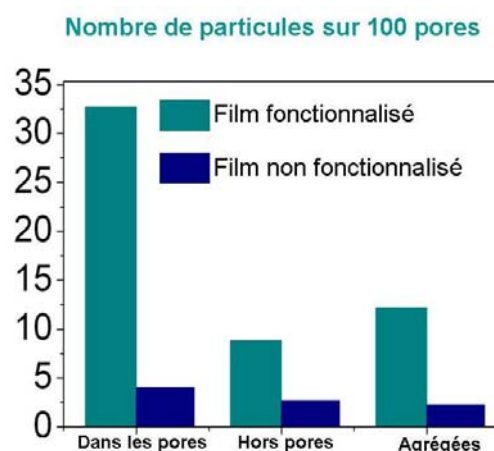


Figure 8 : Etude statistique de l'image Figure 7-c correspondant au dépôt de NPs de FePt L10 sur un substrat fonctionnalisé. Extrait de [6].

III.3. Conclusion et perspectives

Ces résultats sont très encourageants au regard du comportement non superparamagnétiques des NPs de FePt. Il apparaît clairement que la fonctionnalisation chimique du substrat permet de déterminer le positionnement des NPs. La méthode mise en place permet de contrôler la distance entre les NPs non plus à l'aide de ligands, mais par la structuration du substrat. Des études complémentaires sont souhaitables pour améliorer l'efficacité de la méthode, avec l'ambition d'arriver à remplir tous les pores du substrat par une NP, et d'éviter la présence de NPs hors des pores.

IV. Dépôts de NPs de phase $L1_0$ dans un dispositif microfluidique

L'objectif de cette étude est de contrôler l'auto-organisation des NPs dans des motifs lithographiés dans une couche de résine polymère. Le principe de dépôt par « évaporation d'une goutte de solution » (drop-coating) a été amélioré par T. Pinedo au sein de l'équipe BioColloNa du laboratoire LTM/CNRS pour obtenir un meilleur contrôle des paramètres d'assemblage, notamment des paramètres ambiants tels que la température et le taux d'humidité. Cette nouvelle approche permet d'optimiser l'accumulation de colloïdes au niveau de la ligne de triple de contact eau-substrat-air⁹ et d'augmenter ainsi le taux de remplissage des motifs.

La méthode consiste à contrôler l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale dans le milieu confiné de la cellule micro-fluidique. Les études antérieures à celle-ci ont montrées que des NPs d'or de 50 à 250 nm et des NPs de polystyrène de 1 μm pouvaient être auto-organisées dans de grands motifs ou positionnées une par une, deux par deux ou quatre par quatre suivant les dimensions relatives des motifs et des particules¹⁰. On souhaite, dans cette étude, montrer que cette méthode est transposable à des NPs de très petit diamètre (inférieur à 10nm) et que les NPs magnétiques de FePt $L1_0$ peuvent bénéficier de ce type de méthode d'assemblage.

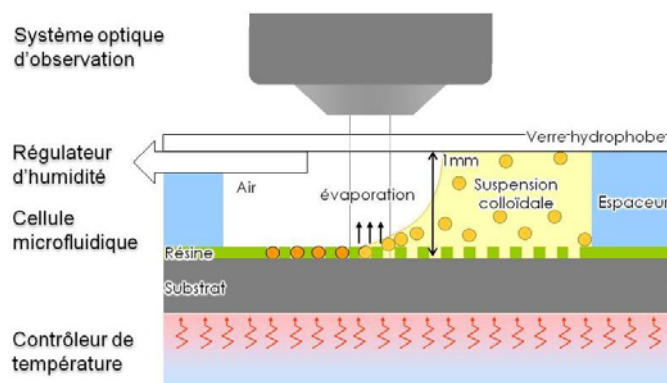


Figure 9: Principe de la méthode de dépôt de NPs par évaporation du solvant dans un système microfluidique. Extrait de [9].

IV.1. Elaboration de la cellule microfluidique et du substrat

IV.1.a. Fabrication du substrat

Le substrat de silicium est composé d'une couche de 200 nm de silice (obtenue par croissance thermique) il est ensuite recouvert d'une résine photosensible positive, du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), déposé à la tournette (spin-coating), d'une épaisseur de 50 nm. Les motifs sont ensuite reproduits sur la résine photosensible par insolation électronique dans un masqueur de lithographie électronique et les zones irradiées sont dissoutes dans un solvant approprié (développeur MIBK) (résolution maximum de 10 nm). Les dimensions du substrat et des motifs sont décrits sur la figure 10.

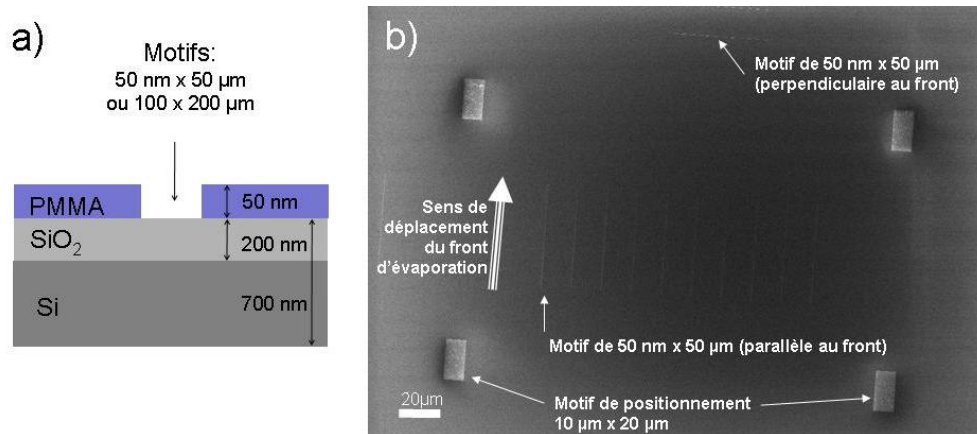


Figure 10: (a) dimension et motifs du substrat de PMMA déposé sur un wafer de silicium oxydé, (b) image MEB du substrat, annotée.

IV.1.b. Elaboration de la cellule μ -fluidique

La cellule microfluidique est constituée de plusieurs éléments assemblés suivant le schéma de la Figure 9 (cellule) et de la Figure 11-a (pour le dispositif global):

- L'espaceur est la pièce centrale de la cellule microfluidique. Il est fabriqué à partir d'un élastomère (le polydiméthylsiloxane : $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n$) afin d'assurer le contact entre les autres pièces et l'étanchéité de la cellule.
- La plaque de verre permet de confiner le contenu de la cellule microfluidique, tout en permettant l'observation du procédé d'assemblage. Afin de rendre la surface de la plaquette de verre borosilicate hydrophobe, celles-ci sont traitées avec un démoulant commercial (l'Optool), d'une épaisseur de 2 et 10 nm.
- La température peut être régulée dans une gamme de -20°C à 180°C (avec une précision de $0,02^\circ\text{C}$) par une cellule à effet Peltier et un système de refroidissement à eau sur lesquels est posée la cellule microfluidique. Les assemblages sont généralement réalisés à une température comprise entre 25 et 40°C .
- Le dispositif de régulation de l'humidité relative consiste en un système d'aspiration d'air ($\text{N}^\circ 2$). L'air de la cellule est aspiré par une pompe péristatique à travers d'une aiguille introduite dans l'espaceur.
- Le microscope optique et la caméra sont reliés à un ordinateur pour visualiser et enregistrer le déplacement de la ligne d'évaporation ($\text{N}^\circ 4-5-8$).
- Plusieurs supports métalliques et des pinces permettent de maintenir le dispositif sur la platine de déplacement xyz du microscope, elle-même positionnée sur un banc optique ($\text{N}^\circ 7-9$).

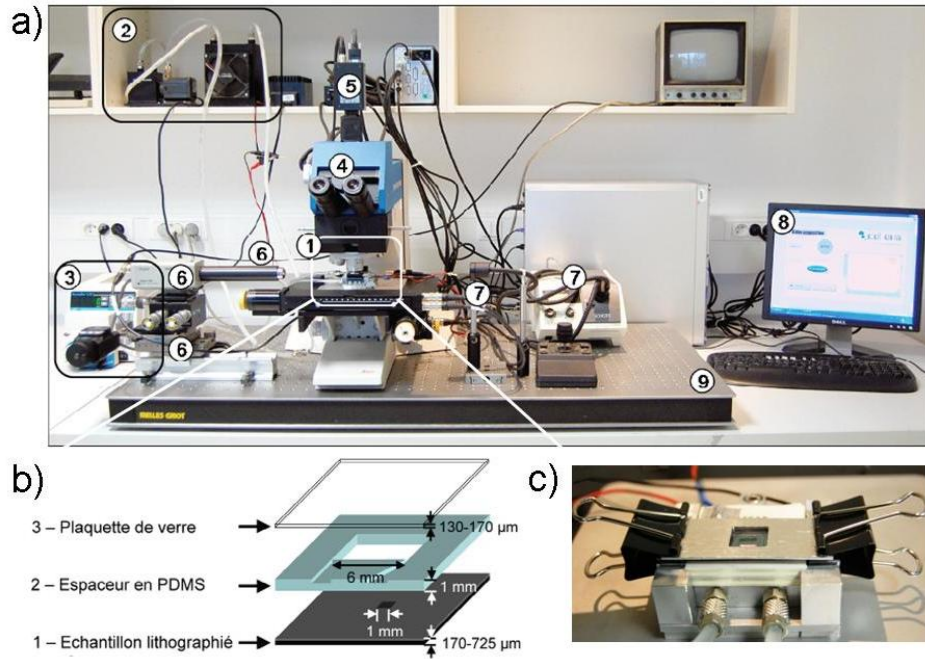


Figure 11: Photo (a) du dispositif (les numéros sont expliqués dans le corps du texte) et (c) du montage de la cellule microfluidique. (b) schéma du montage de la cellule. Extrait de [9].

Une fois le dispositif expérimental en place, l'aiguille de la seringue contenant la suspension colloïdale est introduite dans la cellule au travers de l'orifice de l'espaceur prévu à cet effet. La cellule est remplie de suspension colloïdale environ aux trois quarts de sa capacité afin que la suspension recouvre entièrement les motifs tout en laissant un espace suffisant pour l'introduction de l'aiguille pour l'aspiration d'air (Figure 12).

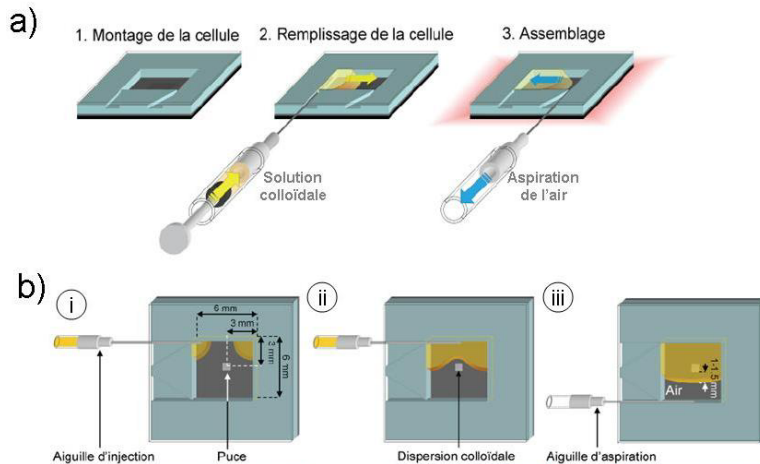


Figure 12: (a) Etape de la préparation de la cellule et (b) schéma des différentes étapes de remplissage de la cellule μ -fluidique par une solution. (i) deux gouttes de suspension colloïdale sont déposées dans les coins supérieurs de la cellule (ii) lorsque les deux gouttes se rejoignent, la suspension colloïdale est en contact avec trois des quatre bords de la cellule (iii) ainsi le sens de déplacement de la ligne de contact s'effectuera obligatoirement de bas en haut. Extrait de [9].

IV.1.c. Forces mises en jeu pour le contrôle du dépôt

Cette technique expérimentale permet d'effectuer un ASSEMBLAGE PAR FORCES DE CAPILLARITE ASSISTE PAR CONVECTION FORCEE. Les paramètres tels que la température ou le flux d'aspiration permettent de réguler l'angle de contact et la vitesse de déplacement de la ligne de contact du liquide. Cela permet de maîtriser le flux convectif et la concentration des colloïdes au niveau de la ligne de contact et donc le bon positionnement des NPs dans les motifs.

Le point clef de l'assemblage par forces de capillarite est le contrôle des colloïdes par la force hydrodynamique d'entraînement et la force de capillarité¹¹ :

- la force hydrodynamique d'entraînement dirige les colloïdes vers la ligne de contact. Elle provient du phénomène convectif induit par l'évaporation du solvant à la ligne de contact. Plus l'évaporation est rapide, plus le flux de convection des colloïdes est grand ; ceux-ci s'accumulent à la ligne de contact, c'est le régime de convection forcée.
- les forces de capillarité opèrent à l'interface particule/solvant/air. Au niveau de la ligne de contact, la particule est partiellement immergée et l'orientation de la force résultante conditionne le positionnement des NPs dans les motifs uniquement et pas en dehors de ceux-ci.

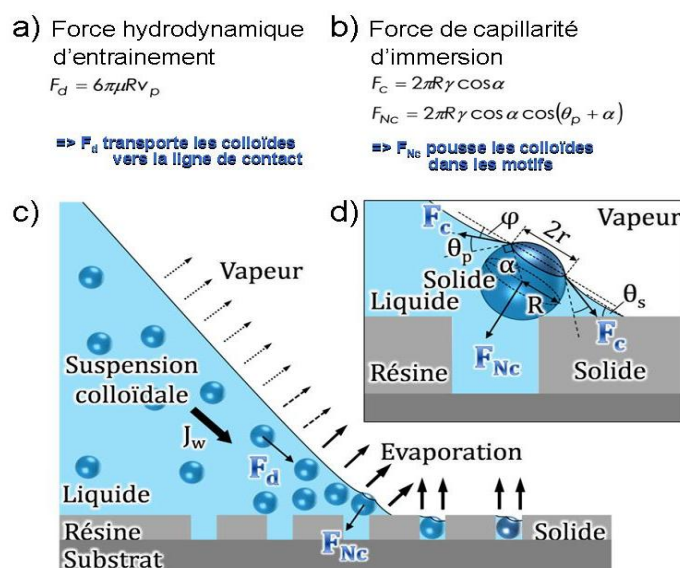


Figure 13: Equations (a) de la force hydrodynamique d'entraînement et (b) la force de capillarité. (c) schéma de ces forces au niveau de la ligne de contact. (d) mécanismes expliquant le remplissage des motifs. Extrait de [9].

Ces deux forces dépendent fortement de l'angle de contact du liquide avec le substrat. En effet, l'orientation de la force nette de capillarité (F_{Nc}) exercée sur un colloïde est perpendiculaire au disque décrit par la ligne de contact qui entoure la particule partiellement immergée (Figure 13-d et Figure 14) : lorsque l'angle de contact est modéré (~30-45°), la direction de la force de capillarité nette est plus propice au bon positionnement du colloïde dans le motif mais la force d'entraînement peut s'avérer insuffisante pour diriger les colloïdes vers l'interface substrat/solvant/air. Toute la difficulté de cette technique consiste à dominer les autres forces présentes dans les suspensions colloïdales, en particulier le mouvement Brownien.

Le remplissage des motifs est assuré par l'accumulation de colloïdes à la ligne de contact induite par les phénomènes convectifs d'évaporation, la formation d'un ménisque dû à l'accrochage du front d'évaporation sur la marche du motif et l'orientation de la force de capillarité nette exercée sur les particules (Figure 13-d).

IV.2. Dépôt des NPs

IV.2.a. Protocole du dépôt - avec et sans champ

Le dépôt des NPs de FePt $L1_0$ en cellule microfluidique sur des substrats nanostructurés a été rendu possible par le choix du ligand et du solvant de la solution colloïdale. Cette méthode de dépôt a été développée et optimisée pour des solutions aqueuses. Comme la tension de surface du liquide et les angles de contact avec le système sont primordiaux lors de l'assemblage, il n'était pas envisageable de modifier le solvant (l'eau), apprécié par l'équipe BioColloNa en raison de son importante tension de surface (72 mN/m). D'autre part, les ligands présents en solution pour stabiliser les NPs ne doivent pas modifier la viscosité de l'eau pour préserver les flux de convection créés lors de l'assemblage. Il s'avère que la solution de NPs de FePt obtenue après le recuit dans NaCl répond à ces exigences : le solvant est de l'eau et le ligand, la cystéine, est une petite molécule organique.

Les NPs de FePt sont issues de la synthèse Nitrile (chapitre 2), recuites dans le sel et re-dispersées dans l'eau suivant le protocole décrit au chapitre 6. Les NPs de FePt se présentent dans la phase cristalline $L1_0$ et se comportent comme des macrospins à la direction stable à température ambiante ($T_B=450K$). Elles sont dispersées dans l'eau (concentration de quelques dizaines de $mg.L^{-1}$) en présence de cystéine. La solution colloïdale stabilisée est introduite dans la cellule microfluidique suivant les conditions précédemment décrites.

Les conditions expérimentales du dépôt sont les suivantes :

- La température est fixée à 35°C. Pour assurer une bonne régulation de la température, on attend une dizaine de secondes avant d'introduire la solution.
- 500 μL de solution de NPs sont introduites dans la cellule.
- Le système d'aspiration est branché et réglé sur 10 $mL.min^{-1}$.
- Le déplacement du front de solvant est régulièrement vérifié sous microscope. Une fois qu'il a dépassé les motifs imprimés, le système d'aspiration est débranché.
- La cellule est ouverte pour aspirer l'excès de solution à l'aide d'une aiguille. Le substrat est récupéré et les éléments de la cellule lavés à l'acétone.

Pour effectuer un dépôt sous champ, on se propose de placer l'aimant (§II.2.b) entre la cellule et le système de refroidissement.

IV.2.b. Résultats

Lors de l'exploitation des images MEB issues du dépôt, on distinguera le dépôt dans les « tranchées » de 50 nm de large de celui dans les « piscines » (200 x 100 μm) qui servent de repère de visualisation de la puce. Le dépôt des NPs sur le substrat a lieu dans les motifs uniquement (Figure 10-b).

Le dépôt dans les tranchées de 50 nm x 2 μm , profondes de 50 nm, est une monocouche uniforme et auto-organisée de NPs (Figure 14). La qualité visuelle de l'auto-organisation est comparable à celle obtenue par spin-coating et semble limitée par la dispersion en taille des NPs. On remarquera que les tranchées sont complètement remplies lorsqu'elles sont parallèles au déplacement du front d'évaporation. En revanche lorsque ces dernières sont perpendiculaires au sens de déplacement du front d'évaporation, elles sont partiellement remplies par les NPs. En effet, le remplissage des motifs est possible grâce à l'accrochage du front d'évaporation sur la marche du motif et à la formation d'un ménisque. Le remplissage est alors optimal lorsque les tranchées sont orientées selon le sens de

déplacement de la ligne de contact car –dans cette configuration– un ménisque est formé tant que la ligne de contact balaye les flancs de la tranchée. Par conséquent, il est plus difficile de remplir les tranchées perpendiculaires au sens de déplacement de la ligne de contact, car le temps de formation du ménisque par accroche sur le motif est plus court.

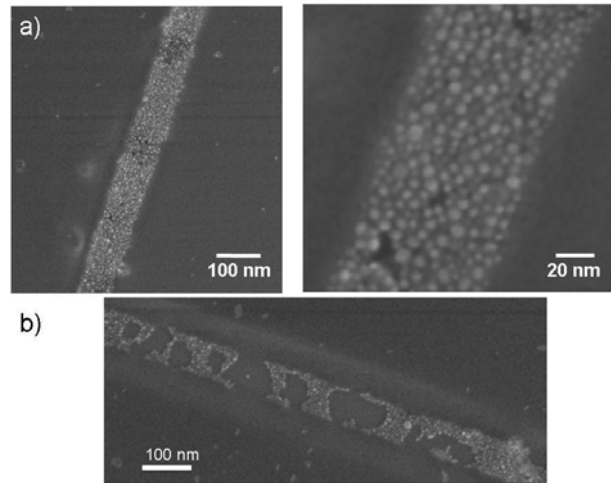


Figure 14: Image MEB de NPs de FePt L10 déposées en cellule μ fluidique : ligne de 50nm (a) perpendiculaire et (b) parallèle au front d'évaporation.

Les grands motifs de 100 x 200 μ m permettent de déposer un réseau de NPs auto-organisées en 3D. Ces grands motifs déforment fortement la ligne de contact en créant un ménisque important. Les flux de convection et les forces de capillarité remplissent rapidement l'extrémité de la piscine en formant un réseau tridimensionnel de particules auto-assemblées. En raison de la forte déformation de la surface liquide, la ligne de contact décroche du motif avant que celui-ci ne soit rempli entièrement. Seuls quelques dépôts anarchiques sont observés dans la partie du motif où le remplissage est partiel.

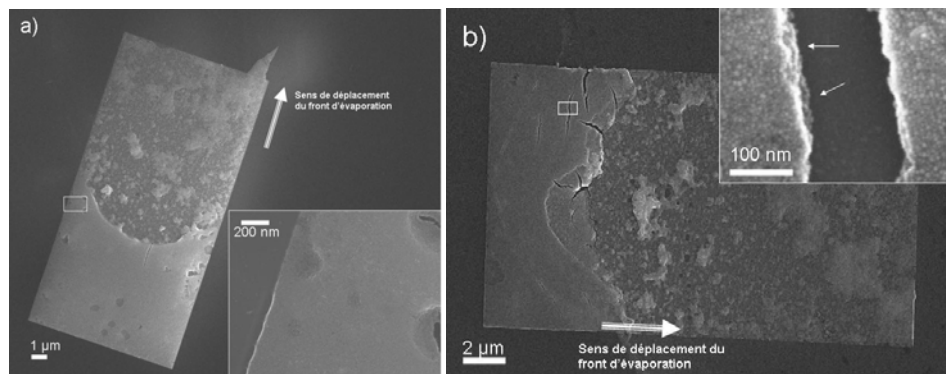


Figure 15: Image MEB de NPs de FePt L1₀ déposées en cellule μ -fluidique : grands motifs de 100 x 200 μ m. (a) vue de dessus (b) vue de côté après dissolution du polymère pour montrer l'épaisseur du dépôt (insert).

Les substrats présentent encore le polymère des motifs (Figure 16-a) et pour des études ultérieures, il peut être intéressant de l'éliminer. Deux approches différentes ont été essayées:

- Le substrat est plongé dans un bain d'acétone pour dissoudre le polymère. Il est ensuite rincé avec de l'isopropanol et de l'éthanol avant d'être séché sous argon. Cette méthode a donné de bons résultats et présente l'avantage d'éliminer les quelques NPs qui se sont déposées sur

le polymère en même temps que ce dernier. On notera que des résidus organiques persistent malgré le rinçage (Figure 16-b).

- Le substrat est placé sous plasma oxygène pour détruire le polymère. Malheureusement, l'énergie apportée par ce plasma détruit aussi les ligands organiques, ce qui favorise la coalescence des NPs (Figure 16-c).

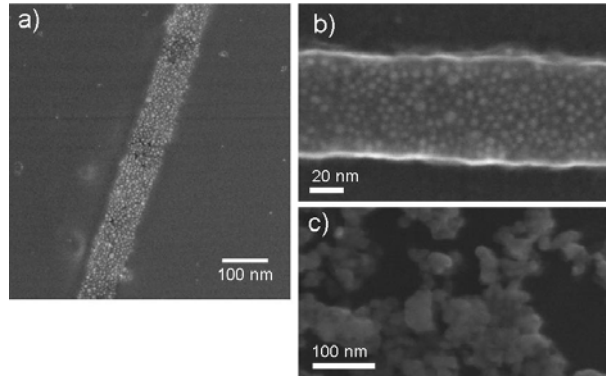


Figure 16: Image MEB du substrat après le dépôt des NPs de FePt (a) sans traitement, (b) avec le traitement à l'acétone, (c) avec le traitement plasma.

IV.3. Conclusion et Perspectives

Le dépôt de NPs par assemblage capillaire et convection forcée a été transposé avec succès au NPs magnétiques de FePt $L1_0$ de 4nm. Suivant les dimensions des motifs choisies il est possible d'obtenir des monocouches ou des organisations en 3D de NPs. Il s'avère que le comportement des NPs est comparable à celui des grosses billes d'or et, de ce fait, on peut supposer que les interactions magnétiques entre les NPs jouent ici un rôle négligeable au regard des forces hydrodynamique mises en jeu lors du dépôt.

Le dépôt sous champ s'avère particulièrement intéressant dans ce type de méthode d'assemblage, par exemple par rapport à la méthode de spin-coating. En effet, le dépôt est lent et progressif et l'on peut supposer que les forces d'entraînement seront décorrélées des forces de couplage magnétique. Ainsi, on espère contrôler l'orientation des axes d'anisotropie sous champ magnétique uniforme. Des essais préliminaires ont été réalisés avec un aimant non adapté (champ magnétique non uniforme) ; d'autres expériences sont en cours d'investigation avec un meilleur dispositif.

V. Conclusion - perspectives

Si ce type d'expérience a déjà été publié pour des NPs superparamagnétiques de cette taille, nous avons maintenant montré la faisabilité des dépôts contrôlés pour des macro-spins stables à température ambiante : les NPs de FePt $L1_0$.

Nous avons confirmé le rôle de la fonctionnalisation chimique du substrat dans le positionnement des NPs (§II) et l'adressage de NPs dans les motifs du substrat (§II et §III). Les deux méthodes mises en place sont plus « douces » que le dépôt à la tournette et permettent un meilleur contrôle des paramètres de dépôt. Maintenant que nous avons à notre disposition des NPs avec un axe d'anisotropie uniaxiale stable, l'orientation des ces axes par rapport au substrat a du sens et peut être envisagé (Figure 17). L'application d'un champ magnétique s'avère alors particulièrement intéressant lors de dépôt « lents ».

Ce chapitre ouvre la voie au dépôt contrôlé de NPs de FePt $L1_0$ et à de nombreuses applications. La nano-structuration du substrat combinée à l'auto-organisation spontanée de NPs de même taille permettrait de moduler les configurations de dépôt en fonction des perspectives envisagées : média magnétique, phénomène de transport électronique, de transport de spin, étude des interactions magnétiques...

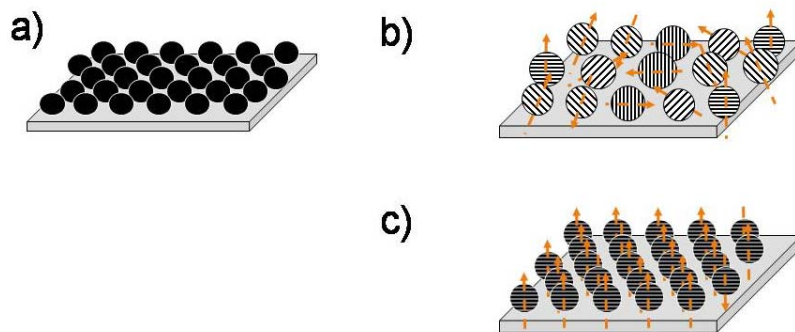


Figure 17 : Schéma des dépôts de NPs (a) superparamagnétiques et (b,c) non-superparamagnétiques dont l'orientation des axes d'anisotropies (flèches) constitue l'enjeu.

VI. Bibliographie

- ¹ Sun, S. H., Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Advanced Materials* **2006**, 18, (4), 393-403
- ² Fendler, J. H.; Meldrum, F. C. THE COLLOID-CHEMICAL APPROACH TO NANOSTRUCTURED MATERIALS. *Advanced Materials* **1995**, 7, 607.
- ³ Elkins, K. E.; Vedantam, T. S.; Liu, J. P.; Zeng, H.; Sun, S. H.; Ding, Y.; Wang, Z. L., Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method. *Nano Letters* **2003**, 3, (12), 1647-1649.
- ⁴ Terris, B. D.; Thomson, T. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, R199
- ⁵ Dourdain S., Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse, **2007**, *Thèse soutenue au Mans* (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00201895/en/>) rine
- ⁶ Dourdain S., Gibaud A., Delattre A., Terech P., Extended *Surfaces Nanopatterned with Functionalized Cavities for Positioning Nanoparticles* *Langmuir* **2010** 26(10), 7565–7568
- ⁷ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, ORDERED MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES SYNTHESIZED BY A LIQUID-CRYSTAL TEMPLATE MECHANISM *Nature* **1992**, 359,710.
- ⁸ H. Schubert, CAPILLARY FORCES - MODELING AND APPLICATION IN PARTICULATE TECHNOLOGY, *Powder Technol.*, **1984** 37,105-116.
- ⁹ Mehdi, A.; Dourdain, S.; Bardeau, J. F.; Reye, C.; Corriu, R. J. P.; Gibaud, First direct synthesis of highly ordered bifunctionalized mesoporous silica thin films, *A. J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 377.
- ¹⁰ Pinedo Rivera, T.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Rossitto, E.; Berton, K.; Peyrade, D., Assisted convective capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2008** 26, (6), 2513-2519.
- ¹¹ Pinedo Rivera, T.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Inglebert, R.-L.; Peyrade, D., Spectroscopic studies of plasmonic interactions in colloidal dimers fabricated by convective-capillary force assembly. *Microelectronic Engineering* **2008** 86, (4-6), 1089-1092.

Conclusion

Nous avons vu que l'intérêt des alliages de FePt et de FePd réside dans leurs propriétés magnétiques spécifiques, lesquelles dépendent de leur structure cristalline : les NPs chimiquement désordonnées sont superparamagnétiques à température ambiante alors que celles en phase $L1_0$ ne le sont pas.

Dans la première partie, nous nous sommes attachés à optimiser la synthèse de ces NPs par voie chimique, à partir de la synthèse initiale de FePt proposée en 2000ⁱ. *Via* le contrôle des ligands, nous avons proposé deux nouveaux protocoles où la taille et la composition des NPs sont maîtrisées :

- La synthèse « nitrile »ⁱⁱ permet d'obtenir deux populations distinctes (3,5 et 13 nm de diamètre) et facilement séparables de NPs de Fe₄₈Pt₅₂. Le ligand du Pt, initialement une amine, a été remplacé par un nitrile pour améliorer l'homogénéité radialeⁱⁱⁱ dans les NPs.
- Nous avons conçu et réalisé un plan d'expérience, pour comprendre et optimiser les trois paramètres clefs (concentrations en AO, oléylamine et PN) de la synthèse de FePd, à ce jour peu explorée dans la littérature. Par ce travail nous avons pu obtenir des NPs avec un diamètre de 6,2 nm et une composition globale de Fe₄₀Pd₆₀.

Les caractérisations de NPs synthétisées reposent principalement sur la microscopie, la diffraction des rayons X. Etant magnétiques, les mesures au SQUID apportent des informations complémentaires sur cette propriété spécifique.

Les deux synthèses conduisent aux alliages dans leur phase chimiquement désordonnée, aussi nous avons proposé dans la deuxième partie de cette thèse deux méthodes différentes pour effectuer le changement de phase au sein du volume de chaque particule, et ceci, sans coalescence :

- L'irradiation, par des ions He⁺ d'un tapis de NPs permet de créer des lacunes, dont la mobilité est assurée par la température appliquée au système (300°C). Si les résultats des travaux effectués au laboratoire sur des couches minces de FePd avaient abouti à une mise en ordre élevée (phase $L1_0$), nous observons, pour les nanoparticules de FePt irradiées, un accroissement significatif (x4) de l'anisotropie magnétique, mais pas la phase $L1_0$ attendue. Nous pensons que les processus de mise en ordre chimique assistés par irradiation dans les nanoparticules sont, dans ce cas, auto-limitants. Le désordre associé à l'impact ionique initial n'est pas compensé par l'ordre induit *via* la diffusion des lacunes puisqu'à ces dimensions nanométriques, elle est rapidement perdue en surface.
- Le recuit haute température de NPs de FePt dispersées dans une matrice de NaCl permet d'obtenir la phase $L1_0$ sans provoquer leur coalescence. Le paramètre d'ordre chimique très élevé ($S=0,85$) est corrélé à l'observation par TEM de l'alternance plans purs de fer et de platine. Les propriétés magnétiques associées à cette transformation cristalline sont effectivement observées : les NPs de FePt ne présentent plus un comportement superparamagnétique, et ceci bien au-dessus de la température ambiante ($T_B=450K$). Des résultats similaires ont été obtenus pour le FePd avec une température de recuit de 200°C inférieur à celle du FePt.

ⁱ Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* **2000**, 287, (5460), 1989-1992

ⁱⁱ Monnier, V.; Delalande, M.; Bayle-Guillemaud, P.; Samson, Y.; Reiss, P., Synthesis of homogeneous FePt nanoparticles using a nitrite ligand. *Small* **2008**, 4, (8), 1139-1142

ⁱⁱⁱ Delalande, M.; Marcoux, P. R.; Reiss, P.; Samson, Y., Core-shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles: a comparative study. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (16), 1579-1588

La formation de NPs $L1_0$ *via* un recuit dans le sel est d'autant plus prometteuse que, pour la première fois, nous avons montré que ces NPs peuvent être re-dispersées en solution colloïdale^{iv}. Après le recuit, les ligands qui assuraient la stabilité des NPs ont été détruits par le traitement thermique. La re-introduction de ligand (cystéine) combinée à la dissolution du sel dans l'eau a permis d'isoler efficacement les NPs. Cette première étape, essentielle, a ouvert la voie aux échanges de ligands, transfert en solution organique et aux processus d'auto-organisation.

Pour valider ces possibilités, des NPs de 3,9 nm de diamètre, non-superparamagnétiques à température ambiante, ont été pour la première fois déposées de manière contrôlée sur des substrats nano-structurés. Avec ces NPs, l'orientation des axes d'anisotropies uniaxiales et stables a maintenant du sens. En particulier, l'auto-organisation sous champ magnétique serait une méthode prometteuse.

L'objectif initial de cette thèse a été atteint : des NPs de FePt ($\Phi=3,9$ nm, $T_B=450$ K après un recuit de 5h à 700°C) et de FePd ($\Phi=6,2$ nm, $T_B=350$ K après un recuit de 5h à 500°C) – chimiquement ordonnées et manipulables en solution – ont été obtenues. Ces NPs aux propriétés magnétiques originales sont maintenant disponibles pour de futures études fondamentales ou appliquées.

Perspectives

La recherche sur les nanoparticules de FePt, initiée au début des années 2000, a eu pour première motivation affichée la recherche de ruptures vers de futurs media magnétiques à très hautes densités d'enregistrement. Cette perspective, certainement lointaine, est également l'une des motivations initiales de cette thèse. Au-delà des surfaces d'enregistrement magnétiques, des évolutions significatives seront nécessaires au niveau des têtes de lecture. Elles devront répondre au nouveau dimensionnement des pistes et proposer des solutions « écrire » sur ces nouveaux matériaux (le champ de retournement de l'aimantation est beaucoup plus grand).

L'obtention en 2005^v de nanoparticules de 3,9 nm, à l'aimantation stable à température ambiante du seul fait de leur anisotropie intrinsèque a été une première avancée. Nous avons montré que nous pouvons rendre de telles nanoparticules disponibles en solution aqueuse ou organique, et ainsi ouvrir la voie à toutes les idées de manipulation et d'utilisation.

Ce point est important car avant d'imaginer qu'un media magnétique puisse reposer sur de telles nanoparticules, des travaux importants sont requis pour maîtriser la dispersion de leurs propriétés magnétiques et pour savoir comment les positionner sur un substrat tout en contrôlant la direction de leur axe de facile aimantation.

Les premiers travaux présentés dans le chapitre 7 démontrent la faisabilité de processus d'auto-organisation avec ces particules non super-paramagnétiques, mais ils restent très préliminaires. En particulier, nous n'avons pas encore abordé l'auto-organisation sous champ magnétique, voie la plus évidente pour orienter les axes d'anisotropie. Aussi, de nombreuses questions restent ouvertes, comme la gestion de la compétition entre les forces hydrodynamique et magnétiques (entre particules et avec le champ extérieur). Aussi, au-delà des perspectives d'applications, les assemblées de nanoparticules de moins de 5 nm avec une très forte anisotropie magnétique, éventuellement orientées, constituent un objet d'études fondamentales nouveau pour le magnétisme à l'échelle nanométrique. Il nous semble que cette voie de recherche mérite maintenant d'être explorée.

^{iv} Delattre, A.; Pouget, S.; Jacquot, J. F.; Samson, Y.; Reiss, P., Stable Colloidal Solutions of High-Temperature-Annealed $L1_0$ FePt Nanoparticles. *Small* **2010**, 6, (8), 932-936

^v Elkins, K.; Li, D.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z. Q.; Chen, K. H.; Liu, J. P., Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2005**, 38, (14), 2306-2309

L'obtention de solutions stables de nanoparticules de FePt $L1_0$, dans l'eau et en présence d'un ligand biocompatible, a ouvert, plus rapidement qu'attendu au départ de cette thèse, les portes de recherches en biologie. On sait combien le transfert en phase aqueuse des NPs synthétisées en solvant organique est difficile. Au-delà du protocole en lui-même, la démonstration de l'absence de pollution résiduelle en composants toxiques est souvent un point délicat. Or, notre protocole permet de disperser (après un recuit thermique à température très élevée) les NPs $L1_0$ directement dans l'eau, et ce sans phase organique intermédiaire. Cette étape constitue un point fort de cette méthode pour la biologie.

La faisabilité des échanges de ligands a été testée avec le MUA dans le chapitre 6. En effet, pour créer de réelles perspectives en biologie, ces NPs doivent maintenant être fonctionnalisées par des molécules fonctionnelles. A ce titre, nous avons initié une collaboration avec le laboratoire Kastler Brossel de l'ENS Paris pour fonctionnaliser les nanoparticules de FePt avec des peptides. Les premiers résultats sont encourageants.

Dans une autre direction, l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques comme agent de contraste en IRM, pour l'hyperthermie ou le tri d'objets biologiques en solution est maintenant bien établie. L'apport de nanoparticules non superparamagnétiques dans ces champs d'applications a été théoriquement discuté. Les études expérimentales sont maintenant attendues pour justifier l'utilité des NPs non superparamagnétiques.

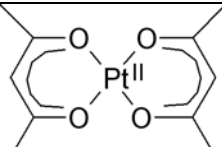
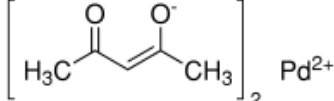
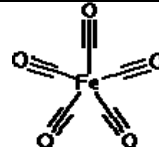
Au delà de ces axes couplés aux applications les plus évidentes, plusieurs collègues de l'INAC ou d'autres laboratoires de recherche présentent un fort intérêt pour des études fondamentales. Quelles seraient les propriétés de magnéto-transport dans une couche de telles nanoparticules ? Est-il possible d'étudier la perturbation du transport électronique dans le graphène par le champ (stable) de ces nanoparticules magnétiques? Ainsi, nous espérons que ce travail de thèse fournira, en plus des connaissances acquises, des briques de base aux futurs sujets de recherche, encore à imaginer et à développer.

Annexe 1

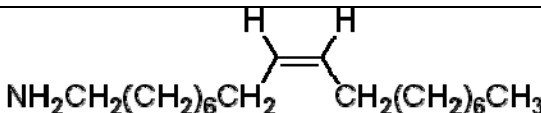
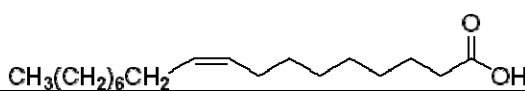
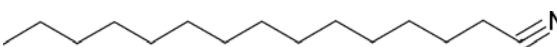

Molécules

Nous présenterons dans cette annexe les formules chimiques de tous les composés organiques et inorganiques utilisés lors de cette thèse en les classant par leur fonction.

I. Précurseurs métalliques

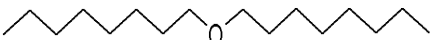

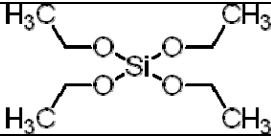
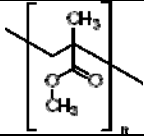
Nom entier N° CAS	Abréviation utilisée Formule développée	représentation
Platnium(II) acetylacetonate CAS : 15170-57-7	Pt(acac)₂ (CH ₃ COCH=C(CH ₃)O) ₂ Pt	
Palladium(II) acetylacetonate CAS : 14024-61-4	Pd(acac)₂ (CH ₃ COCH=C(CH ₃)O) ₂ Pd	
Iron(0) carbonyl CAS : 13463-40-6	Fe(CO)₅	

II. Ligands

Nom entier N° CAS	Abréviation utilisée Formule développée	représentation
cis-1-Amino-9-octadecene CAS : 112-90-3	Oléylamine CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	
Acide Oléique CAS : 112-80-1	AO CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	
Pentadécitrile CAS :	PN CH ₃ (CH ₂) ₁₃ HC≡N	
1-hexadecanethiol CAS: 2917-26-2	HDT CH ₃ (CH ₂) ₁₅ SH	CH₃(CH₂)₁₀CH₂SH
11-Mercaptoun-decanoic acid CAS : 71310-21-9	MUA HS(CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	

(S)-2-Amino-3-mercaptopropionic acid CAS : 921-01-7	D- cystéine $C_3H_7NO_2S$	
---	-------------------------------------	---

III. Autre

Nom entier N° CAS	Abréviation utilisée Formule développée	représentation
Dioctyl ether CAS : 629-82-3	- $[CH_3(CH_2)_7]_2O$	
hexadecandiol CAS : 6920-24-7	- $CH_3(CH_2)_{13}CHOHCH_2OH$	
NaCl CAS : 7647-14-5	Sel NaCl	Na Cl
Tetraethoxysilane CAS : 78-10-4	TEOS $Si(OC_2H_5)_4$	
copolymères triblocs F127 CAS :	EO99PO69EO99	
Poly(methacrylic acid methyl ester) CAS : 9011-14-7	PMMA $[CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)]_n$	

Annexe 2

Protocoles de synthèses

Ci-dessous le protocole expérimental des synthèses de NPs de FePt et FePd. Ces réactions ont lieu sous atmosphère contrôlée (argon), les réactifs sont préparés en boîte à gant. La Figure 1 présente le schéma général du montage.

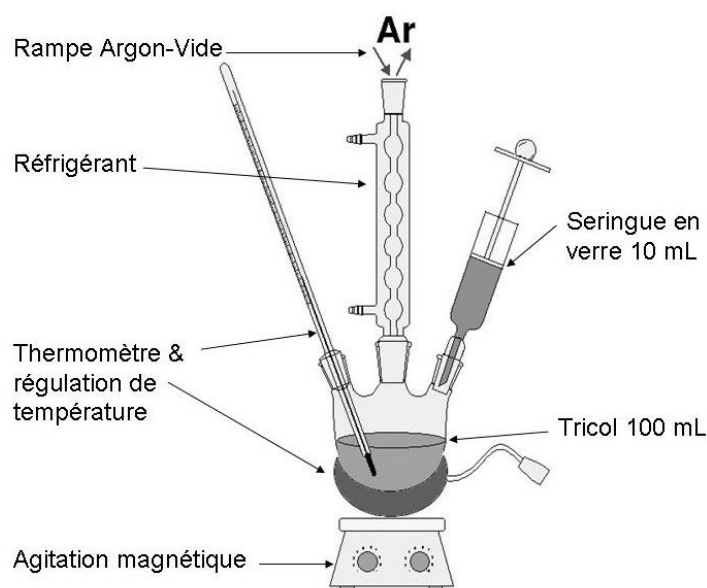


Figure 1: Schéma du montage expérimental utilisé pour synthétiser les nanoparticules de FePt

I. Protocole de synthèses de FePt – S. Sun *et al.*

- Dans un ballon tricol de 100 ml, le dioctyléther (15 ml), le $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (197 mg, 0.5 mmol) et l'hexanedecanediol (390 mg, 1.5 mmol) sont mélangés et chauffés à 100°C pendant 30min sous agitation et flux d'argon jusqu'à formation d'une solution jaune homogène.
- L'acide oléique (0.16 ml, 0.5 mmol), l'amine oléique (0.17 ml, 0.5 mmol) et le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.13 ml, 1 mmol) mélangés dans le dioctyléther (5 ml) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à reflux (295°C) pendant 30 min. La solution devient progressivement noire lors de la rampe de température attestant de la formation de NPs.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 40 ml d'éthanol et séparées par centrifugation.
- Le précipité noir obtenu est redispersé dans un solvant apolaire (hexane, toluène,...) en présence d'acide et d'amine oléique (0.05 ml de chaque).

II. Protocole de synthèses de FePt – Synthèse Nitrile

- Dans un ballon tricol de 100 ml, le dioctyléther (17 ml), le $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (197 mg, 0.5 mmol) et l'hexanedecanediol (390 mg, 1.5 mmol) sont mélangés et chauffés à 100°C pendant 30min sous agitation et flux d'argon jusqu'à formation d'une solution jaune homogène.
- L'acide oléique (0.16 ml, 0.5 mmol), le pentadécanenitrile (0.16 ml, 0.5 mmol) et le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.13 ml, 1 mmol) mélangés dans le dioctyléther (3 ml) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à reflux (295°C) pendant 30 min. La solution devient progressivement noire lors de la rampe de température attestant de la formation de NPs.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 40 ml d'éthanol et séparées par centrifugation.
- Le précipité noir obtenu est redispersé dans 20 mL de toluène en présence d'acide et pentadécanenitrile (0.05 ml de chaque).
- 10 mL de solution sont prélevés et introduit dans un autre flacon. 1mL d'éthanol est ajouté et la solution est centrifugée. Le précipité est pesé et le surnageant introduit dans un nouveau flacon pour répéter ce cycle jusqu'à précipitation de toutes les NPs. Ainsi, les deux populations de nanoparticules sont séparées grâce à un tri en taille par précipitation contrôlée des plus grosses.
- Chaque fraction de NPs est dispersée dans un solvant apolaire (hexane, toluène,...) en présence d'acide et pentadécanenitrile.

III. Protocole de synthèses de FePd

- Dans un ballon tricol de 100 ml, le dioctyléther (17 ml), le $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (197 mg, 0.5 mmol) sont mélangés et chauffés à 100°C pendant 40min sous agitation et flux d'argon jusqu'à formation d'une solution jaune homogène.
- L'oléylamine (quantité déterminée par le niveau de F1), l'acide oléique (quantité déterminée par le niveau de F2), le pentadécanenitrile (quantité déterminée par le niveau de F3) et le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.13 ml, 1 mmol) mélangés dans le dioctyléther (3 ml) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à de la rampe de température attestant de la formation de NPs.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 40 ml d'éthanol et séparées par centrifugation.
- Le précipité noir obtenu est redispersé dans 20 mL de toluène en présence d'acide et d'amine oléique (0.05 ml de chaque).
- 10 mL de solution sont prélevés et introduit dans un autre flacon. 1mL d'éthanol est ajouté et la solution est centrifugée. Le précipité est pesé et le surnageant introduit dans un nouveau flacon pour répéter ce cycle jusqu'à précipitation de toutes les NPs. Ainsi, les nanoparticules de FePd sont séparées de l'oxyde de fer grâce à un tri en taille par précipitation contrôlée.
- La fraction correspondant aux NPs est dispersée dans un solvant apolaire (hexane, toluène,...) en présence d'acide et de pentadécanenitrile.

Annexe 3

Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction de rayons X donne accès à un grand nombre d'informations, telles que la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites et la proportion massique des différentes phases présentes dans l'échantillon.

I. Principe

Un matériau cristallin présente un arrangement triplement périodique des atomes le constituant. On peut donc le représenter par un réseau, caractérisé par 3 vecteurs \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} et par un motif constitué d'un groupe d'atomes se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace par les translations du réseau. On peut également voir ce cristal comme étant constitué de familles de plans atomiques parallèles entre eux, que l'on repère par les indices de Miller (h,k,l) . Ces indices permettent de définir le vecteur normal à cette famille de plan : $\underline{G}_{hkl} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$ où les vecteurs \underline{a}^* , \underline{b}^* , \underline{c}^* représentent les vecteurs de base du réseau réciproque. On rappelle que les vecteurs du réseau réciproque sont définis à partir des vecteurs du réseau direct (\underline{a} , \underline{b} , \underline{c}) par les relations suivantes: $\underline{a}^* = (\underline{b} \wedge \underline{c}) / V$, $\underline{b}^* = (\underline{c} \wedge \underline{a}) / V$, $\underline{c}^* = (\underline{a} \wedge \underline{b}) / V$ avec V le volume de la maille (a , b , c). La relation suivante entre la distance inter-réticulaire d_{hkl} de la famille de plan (hkl) et les vecteurs du réseau réciproque (\underline{a}^* , \underline{b}^* , \underline{c}^*) est $d_{hkl} = 1 / |\underline{G}_{hkl}|$

Cette triple périodicité du cristal permet aux ondes diffusées par les plans atomiques de donner lieu à des interférences constructives lorsque l'angle incident θ à ces plans est décrit par la loi de Bragg (Équation 1, Figure 2).

Équation 1 : Loi de Bragg

$$d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire entre deux plans d'indice (hkl) , n est un entier correspondant à l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

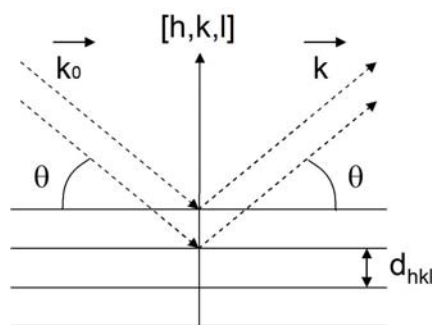


Figure 2: Schéma illustrant la loi de Bragg

De même, la loi de Bragg est équivalente, dans le réseau réciproque, à la relation suivante pour le vecteur de diffusion \underline{q} : $\underline{q} = \underline{k} - \underline{k}_0 = \underline{G}_{hkl}^*$ où \underline{k} (de norme $1/\lambda$) est le vecteur d'onde du faisceau diffracté, \underline{k}_0 (de norme $1/\lambda$) le vecteur d'onde du faisceau incident et \underline{G}_{hkl}^* un vecteur du réseau réciproque. Cette relation peut être représentée géométriquement à l'aide de la construction d'Ewald qui correspond à l'intersection d'une sphère, appelée sphère d'Ewald, avec le réseau réciproque du cristal (Figure 3).

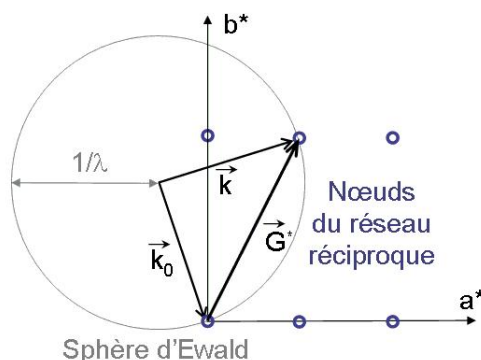


Figure 3: Construction d'Ewald. La sphère d'Ewald est centrée au point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est de $1/\lambda$. L'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident \underline{k}_0 . Les taches du diagramme de diffraction correspondent aux nœuds du réseau réciproque qui sont sur la sphère d'Ewald.

Donc, le faisceau incident sera diffracté par le cristal dans la direction \underline{k} si le vecteur de diffusion \underline{q} est égal à un des vecteurs du réseau réciproque. Cependant, un nœud n'est jamais ponctuel, car le volume qu'il occupe dans l'espace réciproque est inversement proportionnel au volume réel du cristal. Ainsi, le rayonnement diffracté est concentré dans un petit angle solide autour de la direction de diffraction. L'élargissement du pic de diffraction qui en résulte peut être relié à la taille du domaine diffractant D_{hkl} dans la direction $[hkl]$ par la relation de Scherrer (Équation 2)

Équation 2 : relation de Scherrer

$$B = \lambda D_{hkl} / \cos \theta_{hkl}$$

où θ_{hkl} est l'angle de Bragg du pic de diffraction (hkl) et B la largeur intégrale (en radians) de ce pic.

Pour des tailles de cristallites supérieures à $0.5 \mu m$, la largeur intrinsèque des pics de diffraction est de l'ordre de 1 à 2 centièmes de degré, valeur correspondant à l'élargissement expérimental que présentent les meilleurs diffractomètres de laboratoire. A titre de comparaison, des cristallites de 4 nm donnent lieu à des largeurs intrinsèques des pics de diffraction de l'ordre de 3 degrés.

Dans le cas d'une poudre ne présentant pas de texture, le matériau polycristallin est composé d'une multitude de cristaux aléatoirement orientés dans l'espace. Ainsi, les extrémités de chacun des vecteurs \underline{G}_{hkl}^* se trouvent sur une sphère S_{hkl} centrée sur l'origine du réseau réciproque et de rayon $|\underline{G}_{hkl}^*|$. Les faisceaux diffractés par une même famille de plan (hkl) se trouvent donc sur un cône ayant pour axe le faisceau incident.

I.1. Méthode d'exploitation des mesures de DRX

La longueur d'onde des rayons X correspond à la raie K_α du Cobalt ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$). Cet appareil est doté en amont de l'échantillon de fentes de divergence qui contrôlent la largeur de la zone irradiée et en aval de l'échantillon, de fentes anti-diffusion, de fentes de réception dont dépend la résolution de l'appareil, et d'un monochromateur graphite (plans (002): $2\alpha=30.91^\circ$).

Le contrôle des angles se fait par l'intermédiaire d'un logiciel informatique (X'PERT data collector). Les angles Ω et 2θ correspondent respectivement aux angles que font la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté (repéré par le vecteur d'onde \underline{k}) par rapport au faisceau incident repéré par le vecteur d'onde \underline{k}_0 . Le vecteur de diffusion \underline{q} défini précédemment par la relation est dirigé selon la bissectrice de l'angle (\underline{k} , \underline{k}_0)

Schéma de principe du diffractomètre Bragg-Brentano. Des fentes de Soller sont également présentes en amont et en aval de l'échantillon mais ne sont pas représentées par souci de clarté.

Dans le cas d'une poudre, où les cristallites sont aléatoirement orientés, seule la norme $|\underline{q}| = 2 \sin\theta/\lambda$ du vecteur de diffusion intervient dans l'intensité diffractée. D'un point de vue expérimental, l'intensité des pics de diffractions des plans (hkl) s'exprime par l'Équation 3.

Équation 3 : L'intensité des pics de diffraction

$$I_{hkl}(\theta) = m_{hkl} A L P(\theta) |F_{hkl}(q)|^2$$

- m_{hkl} est le facteur de multiplicité de la réflexion h; k; l (nombre de réflexions contribuant à l'intensité $I(\theta)$);
- A est le facteur d'absorption. Dans le cas de la configuration Bragg-Brentano et pour une épaisseur infinie, $A = 1/(2\mu)$;
- L est le facteur de Lorentz. C'est une correction angulaire appliquée à toute réflexion hkl. Dans la géométrie utilisée il vaut : $L = 1/(\sin^2\theta \cos\theta)$
- P est le facteur de polarisation. Il dépend du monochromateur employé et provient de la l'interaction entre le faisceau et la matière.
- $F_{hkl}(q)$ est le facteur de structure qui dépend de la position des atomes dans la maille: $F_{hkl} = \sum_j f_j(q) \exp [2\pi i ((h/a)x_j + (k/b)y_j + (l/c)z_j)]$ avec q le vecteur de diffusion; h, k, l les indices de Miller; a, b, c les paramètres de la maille conventionnelle; x_j , y_j , z_j les coordonnées de l'atome j dans la maille et enfin f_j le facteur de diffusion de cet atome.

Les paramètres du diffractomètre utilisés sont les suivant :

- Les fentes de divergence et d'anti-diffusion sont pilotées en mode automatique de façon à conserver la taille de la zone irradiée et observée constante (de l'ordre de 5 à 10 mm selon la taille de l'échantillon);
- Les fentes de réception sont fixées à 0.3 mm (plus cette valeur est faible, meilleure est la résolution instrumentale, mais plus l'intensité du faisceau de rayons X diffracté mesurée par le détecteur diminue corrélativement. Les pics de diffraction des nanoparticules étant très larges, la valeur choisie offre un bon compromis entre intensité et résolution;
- Afin d'éviter la raie (004) du silicium, nous avons effectué les mesures de diffraction dans le mode $2\theta-\Omega$ avec un offset d'environ 5°. Cette configuration permet de sonder une direction différente de la normale de l'échantillon afin d'éviter les pics de diffraction du substrat (Figure 4).

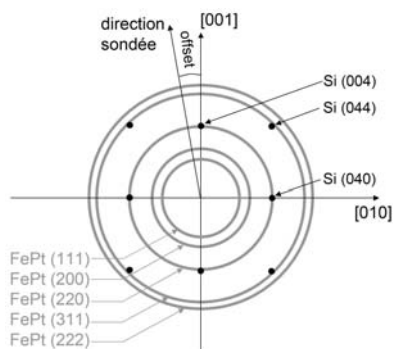


Figure 4: Schéma représentant le réseau réciproque de nanoparticules de FePt déposées sur Si[001]. Le substrat étant un monocristal, les nœuds sont très localisés, contrairement à ceux des nanoparticules qui sont situés sur des sphères du fait de leur orientation aléatoire.

Les diagrammes de diffraction sont acquis par le logiciel X'PERT Data Collector et sont analysés à l'aide du logiciel *FullProf* développé par Juan Rodriguez Carjaval et Thierry Roisnel. Ce logiciel est essentiellement basé sur la méthode de Rietveld qui permet de déterminer la structure cristallographique à partir de diagramme de diffraction de rayons X. À la fois les propriétés cristallines du matériau (paramètres du réseau cristallin, positions et taux d'occupations des atomes dans la maille, mosaïcité, ...) et les conditions expérimentales (géométrie du diffractomètre, erreur dans la position de l'échantillon, décalage du zéro de l'angle 2θ ...) sont pris en compte pour le calcul du diagramme de diffraction.

Nous avons vu précédemment que la position des pics de diffraction, leur surface et leur largeur, qui est inversement proportionnelle à la taille des cristallites, étaient porteuses d'information sur le matériau. Cependant, le profil expérimental des pics dépend également de l'instrument utilisé. En effet, même pour des cristallites de taille infini, les pics de diffraction ont une largeur non nulle qui ne dépend que du diffractomètre: c'est la résolution instrumentale. Afin de connaître l'élargissement des pics dû à l'instrument, nous devons utiliser un matériau dont les tailles des cristallites sont supérieures au μ_m et qui présente une faible mosaïcité.

II. Paramètre d'ordre à longue distance

Le degré d'ordre de la phase chimiquement ordonnée L10 est caractérisé par le paramètre d'ordre à longue distance. Nous allons maintenant voir comment le paramètre d'ordre S peut être déterminé à partir de l'intensité des pics de diffraction (Équation 4).

Équation 4 : paramètre d'ordre

$$S = \frac{n_{Fe/I} - n_{Fe/II}}{n_{Fe/I} + n_{Fe/II}}$$

Avec $n_{Fe/I}$ et $n_{Fe/II}$ les taux d'occupation par des atomes de fer dans les sous-réseau I et II,

Ce paramètre d'ordre varie de 0 pour la phase désordonnée (cfc) à 1 pour la phase ordonnée L10 de l'alliage Fe₅₀Pt₅₀.

L'intensité de ces pics, qui est proportionnelle au carré du facteur de structure, dépend de la position des atomes dans la maille. Dans le cas du FePt, les positions des quatre sites atomiques de la maille conventionnelle sont données à la Figure 5:

$(0, 0, 0)$ sous-réseau I
 $(a/2, a/2, 0)$ sous-réseau I
 $(0, a/2, c/2)$ sous-réseau II
 $(a/2, 0, c/2)$ sous-réseau II

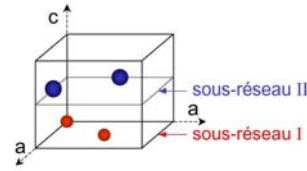


Figure 5: Notation des réseaux et sous-réseaux dans la maille de FePt pour la détermination du paramètre d'ordre

En prenant en compte le taux d'occupation du fer et du platine pour chacun de ces sites atomiques, le facteur de structure $F_{hkl}(q)$ devient

Équation 5 : facteur de structure

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(q) \exp [2\pi i ((h/a)x_j + (k/b)y_j + (l/c)z_j)]$$

En introduisant la maille définie précédemment =>

$$F_{hkl} = [n_{Fe/I} f_{Fe}(q) + n_{Pt/I} f_{Pt}(q)] [1 + \exp (2\pi i (h+k))] + [n_{Fe/II} f_{Fe}(q) + n_{Pt/II} f_{Pt}(q)] [\exp (2\pi i (h+l)) + \exp (2\pi i (k+l))]$$

En remplaçant les taux d'occupation par leur expression en fonction de x et S =>

$$F_{hkl} = [x f_{Fe}(q) + (1-x) f_{Pt}(q)] [1 + \exp (2\pi i (h+k)) + \exp (2\pi i (h+l)) + \exp (2\pi i (k+l))] + S/2 [f_{Fe}(q) + f_{Pt}(q)] [1 - \exp (2\pi i (h+k)) - \exp (2\pi i (h+l)) - \exp (2\pi i (k+l))]$$

À partir des relations qui existent entre les différents taux d'occupation, nous pouvons les exprimer en fonction du paramètre d'ordre S et de la composition x de l'alliage Fe_xPt_{1-x} : $n_{Fe/I} = x + S/2$; $n_{Fe/II} = x - S/2$; $n_{Pt/I} = 1 - x - S/2$; $n_{Pt/II} = 1 - x + S/2$.

L'expression obtenue montre clairement que l'intensité relative des pics sur un diagramme de diffraction X dépendra de la composition et du paramètre d'ordre. S'il on connaît la composition de l'alliage, il est possible de déterminer S.

Annexe 4

Plan d'expérience – table de Taguichi

Le comportement des produits industriels est généralement fonction de nombreux phénomènes, souvent dépendants les uns des autres. Pour prévoir ce comportement, le produit et les phénomènes sont modélisés, et des simulations sont effectuées ; la pertinence des résultats des simulations dépend de la qualité des modèles.

Or, ces essais sont *coûteux*, et ce d'autant plus que le nombre de paramètres à faire varier est important. Le coût d'une étude expérimentale dépendra du nombre et de l'ordre des essais effectués.

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, avec le minimum d'essai, les effets des paramètres sur la/les réponse(s) du produit. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples. La mise en œuvre de ces méthodes comporte quatre étapes :

- Postuler un modèle de comportement du système (choix des facteurs influents et de leurs interactions) ;
- Définir un plan d'expériences, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
- Faire les essais, identifier les coefficients
- Ecrire le modèle et conclure.

I. Modèle de comportement

La première étape consiste à recenser les paramètres du système. Ces paramètres correspondent à des grandeurs physiques, que l'on peut modifier. La seconde étape est de préciser les valeurs que l'on souhaite leur donner. Dans le cadre du modèle d'une PE, nous ne considérons que des paramètres discrets, et nous nous limitons à un petit nombre de valeurs possibles.

Les paramètres que l'on fait varier au cours des essais sont appelés *facteurs* (x), et les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées *niveaux* (n). La *réponse* (y) est la grandeur mesurée lors de l'essai.

Ensuite, on définit le *modèle de comportement* du système, c'est à dire la relation mathématique donnant la réponse en fonction des facteurs. Nous supposons que la réponse (y) s'exprime à l'aide d'une fonction des facteurs (x) :

$$y = f(x_1, \dots, x_n)$$

L'écriture du modèle consiste simplement à postuler une forme pour f , faisant intervenir des coefficients qui seront identifiés au cours des essais. Dans la forme de f , on choisira de prendre en compte ou non les interactions entre les facteurs. Dans cette annexe, nous présentons le cas le plus générale avec interactions d'ordre 2. Elles correspondent à des termes "croisés" et la fonction f s'écrit alors :

$$y = c + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j$$

Naturellement, il peut arriver que certains couples de facteurs interagissent fortement entre eux, et d'autres faiblement voire pas du tout ; si le concepteur a connaissance de cette situation *avant* de

réaliser les essais, il a tout intérêt à adapter le modèle en conséquence, en excluant les interactions pouvant raisonnablement être négligées. En effet, il est clair que plus un modèle possède de coefficients, plus il faut réaliser d'essais pour les identifier, et plus cette identification s'avère coûteuse !

Dans les modèles des plans d'expériences, il est toujours possible de prendre en compte les interactions d'ordre 3, ou plus. La fonction f devient alors de plus en plus complexe. Cependant, en pratique, les interactions d'ordre élevé ont souvent une influence très faible sur la réponse. Il est donc possible de ne pas les inclure dans le modèle. Des les plan d'expérience par la méthode de Taguchi, cette hypothèse est automatiquement prise en compte.

II. Définir le Plans d'expériences

Une fois le modèle choisi, l'étape suivante est de définir l'ensemble d'essais qui permettra d'en identifier les coefficients (a_{ij} et b_{ij}). Dans le cadre de la conception ou de la validation d'un produit ou d'un protocole, il est rarement judicieux d'utiliser une approche "naïve" (du type "faire varier un facteur à la fois"). En effet, les concepteurs souhaitent donc les réaliser de manière *efficace*, (c'est-à-dire en effectuant le moins d'essais possible) et *robuste*, (c'est-à-dire en minimisant l'impact des erreurs) les essais. C'est précisément l'objet des plans d'expériences : une liste ordonnée d'essais à effectuer, permettant d'identifier les coefficients d'un modèle donné de manière efficace et robuste.

Ces plans reposent sur des théories statistiques complexes. Nous ne présenterons ici que les *plans factoriels fractionnaires* de la méthode de Taguchi. Ils sont des évolutions et des optimisations mathématiques des plans complets, puis des plans factoriels. Comme nous l'avons vu, on prend rarement en compte toutes les interactions possibles dans le modèle. L'idée est donc d'éliminer des essais de sorte à ne "faire travailler" que les interactions retenues, d'où le nom de « fractionnaire ».

La construction d'un plan fractionnaire adapté à un modèle donné est souvent délicate pour un non-spécialiste. Pour cette raison, on trouve dans le commerce des recueils de plans réduits "prêts à l'emploi", chacun adapté à un ou plusieurs modèles donnés ; un des exemples les plus connus est celui des *tables de Taguchi*, conçues par le statisticien Génichi Taguchi dans le but de minimiser l'effet des alias et des erreurs de mesure.

Concrètement, une table de Taguchi se présente sous forme d'un tableau associé à un ou plusieurs graphes linéaires, comme sur la figure 1. Ces derniers précisent les modèles avec lesquels la table peut être utilisée. Les sommets représentent les facteurs ; les symboles donnent une indication sur la fréquence de modification de leurs niveaux. Plus le cercle est rempli, plus cette fréquence est élevée, et plus on a donc intérêt à associer un facteur facilement modifiable à ce sommet. Les arcs, quant à eux, représentent les interactions entre deux facteurs ; les interactions d'ordre supérieur à 2 ne sont pas prises en compte.

En pratique, on ne trouve pas toujours un graphe correspondant exactement au modèle considéré ; il faut alors choisir un graphe incluant les interactions voulues, et nécessitant le moins d'essais possibles. Une fois le graphe choisi, le tableau donne directement la liste des essais à effectuer ; les numéros se trouvant près des sommets ou arcs correspondent aux numéros des colonnes dans le tableau.

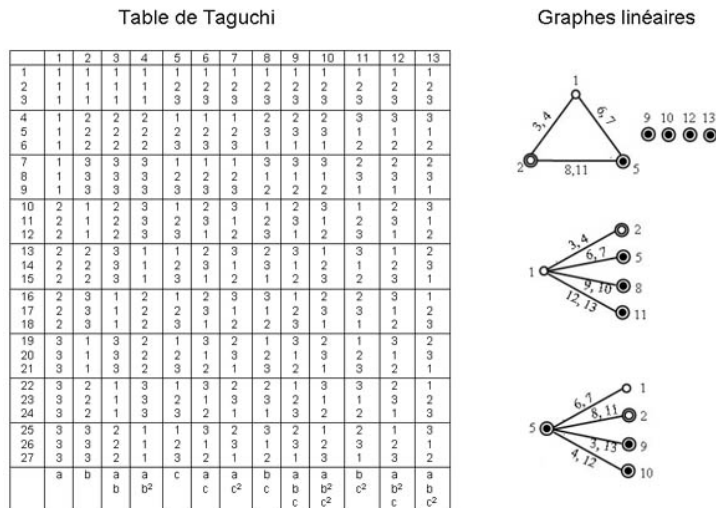


Figure 1: table de Taguchi $L_{27}(3^{13})$ et graphes linéaires

Nous ne détailleront pas le choix de la table en elle-même. Elle passe par la détermination d'un certain nombre de grandeur que nous avons explicite dans le corps principale de la thèse. Une fois la table choisie on affecter chaque sommet à un facteur en tenant compte des difficultés de modification et on sélectionne les colonnes correspondant aux interactions du modèle. Toutes les colonnes du tableau ne sont donc pas nécessairement utilisées.

III. Identification des coefficients

Le plan d'expériences donne directement la séquence d'essais à réaliser. Une fois ceux-ci effectués, il ne reste plus qu'à en exploiter les résultats afin d'identifier les coefficients du modèle. Pour cela, on utilise des techniques statistiques, fondées sur une propriété importante des plans d'expériences utilisés : l'orthogonalité. On dit qu'un plan d'expériences ou qu'un ensemble d'essais est *orthogonal* lorsque pour tout couple de facteurs (x_i, x_j) , chaque niveau de l'un est associé à chaque niveau de l'autre un même nombre de fois, indépendamment du couple choisi. L'idée est d'utiliser des calculs de moyennes sur des ensembles de résultats "équilibrés", c'est-à-dire orthogonaux : c'est la notion d'*effet*. On définit ainsi *l'effet (total) d'un facteur x_i* à un niveau A_i par :

- la moyenne de tous les résultats pour lesquels $x_i = A_i$
- MOINS la moyenne générale.

Il résulte immédiatement de cette définition que pour tout facteur x_i , la somme de ses effets à ses différents niveaux est nulle. De la même manière, on définit *l'effet de l'interaction* entre x_i au niveau A_i et x_j au niveau A_j par :

- la moyenne de tous les résultats pour lesquels $x_i = A_i$ et $x_j = A_j$
- MOINS l'effet de x_i au niveau A_i
- MOINS l'effet de x_j au niveau A_j
- MOINS la moyenne générale.

Il en résulte de même que pour tous facteurs x_i et x_j , la somme des effets de leur interaction aux différents niveaux de l'un ou l'autre des deux facteurs est nulle. Pour que ces outils statistiques aient du sens, il est essentiel que le plan d'expériences utilisé soit *orthogonal*. En effet, lorsque l'on calcule l'effet d'un facteur x_i , il faut que tous les autres facteurs apparaissent autant de fois au niveau "haut" qu'au niveau "bas", sinon leur effet biaiserait celui de x_i !

Le principal avantage de cette méthodologie est sa robustesse, c'est-à-dire la faible influence des bruits et autres interactions négligées. Ainsi, sous réserve que le plan utilisé comporte suffisamment

d'expériences, les influences des interactions négligées et des bruits vont se compenser lorsque l'on calculera les deux moyennes pour prendre leur différence. Attention, cette "compensation" ne constitue naturellement pas une garantie contre les phénomènes d'alias (ou confusion des actions) se produisant lorsque l'on utilise un plan réduit avec trop peu de mesures, puisque dans ce cas on ne sait pas ce qu'on identifie !

IV. Expression du modèle

Dans le cas d'un modèle affine à deux niveaux par facteur, les coefficients sont directement donnés par les effets et la moyenne générale (m). Le modèle s'exprime alors de la façon suivante :

$$y = m + \sum_{i=1}^n C_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n C_{ij} x_i x_j$$

Pour les modèles à plus de deux niveaux par facteur, le principe est le même, mais on ne peut naturellement plus se contenter d'une seule valeur C_i ou C_{ij} pour caractériser les effets d'un facteur ou d'une interaction. On obtient donc des expressions plus complexes ; de plus, le modèle ne passera par les mesures que si la dépendance en fonction des facteurs est exactement affine (employer plus de deux niveaux par facteur permet donc de tester la pertinence d'un modèle affine).

Une fois les coefficients du modèle identifiés, il est recommandé de s'assurer de la validité du modèle obtenu dans le domaine concerné. Pour ce faire, une technique classique est de vérifier si le modèle passe bien par les mesures en calculant l'écart entre les mesures et les prédictions du modèle, ou résidu. Si ce résidu est trop important, on peut alors envisager d'enrichir ou de corriger le modèle, puis éventuellement de mettre à jour le plan d'expériences et de refaire d'autres essais. La méthode peut ainsi être mise en œuvre de manière adaptative, c'est-à-dire en améliorant successivement le modèle en fonction des insuffisances rencontrées.

Le modèle peut ensuite être utilisé pour réaliser des simulations ; dans le cadre de la conception de produits industriels, on recherche typiquement le jeu de facteurs menant à une réponse optimale, ou la plus proche possible d'une valeur nominale. Il s'agit de problèmes mathématiques d'optimisation, pouvant être résolus à la main dans les cas les plus simples, et à l'aide de logiciels. Enfin, une fois les "bons" niveaux des facteurs identifiés, on procède habituellement à une dernière vérification expérimentale, afin de s'assurer que le produit se comporte bien comme attendu.

Les plans d'expériences offrent un moyen simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la validation d'un produit. Ils offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires. Cette annexe n'offre naturellement qu'un aperçu des possibilités de cette méthode.

Annexe 5

Tableau de résultat du plan d'expérience

Tableau 1 : réponses des essais

N° essai	DRX			EDX		MEB	
	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe2O3)	%Fe(FePd)	D	$\sigma(D)$
1	3,8729	5,8	0,03	8	9	9,9	1,9
2	3,8794	5,5	0,18	0	29	9,8	0,8
3	3,8732	6,0	0,16	30		12,9	2,1
4	3,8782	5,0	0,16	-7	25	8,9	1,7
5	3,8803	4,1	0,06	-1	22	14,8	2,7
6	3,878	7,4	0,15	21	18	15,5	2,0
7	3,904	3,3		22	22	7,9	1,5
8	3,8745	4,5	0,19	4	42	9,0	1,7
9	3,8707	5,8	0,19	33		10,7	1,5

Tableau 2 : calculs des coefficients des matrices qui décrivent l'influences de chaque facteur sur chaque réponse. (Moyenne et écart à la moyenne).

Moyenne	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe2O3)	%Fe(FePd)	D (nm)	$\sigma(D)$ (nm)
Influence Oléy							
N1 (0,5mmol)	3,8752	5,8	0,12	13	19	10,9	1,6
N2 (1mmol)	3,8788	5,5	0,12	4	22	13,1	2,1
N3 (3mmol)	3,8831	4,5	0,19	20	32	9,2	1,6
Influence AO							
N1 (0,3mmol)	3,8850	4,7	0,09	8	19	8,9	1,7
N2 (1mmol)	3,8781	4,7	0,14	1	31	11,2	1,7
N3 (1,5mmol)	3,8740	6,4	0,17	28	18	13,0	1,9
Influence PN							
N1 (0,3mmol)	3,8746	5,2	0,09	13	16	11,8	2,0
N2 (1mmol)	3,8871	5,4	0,17	14	23	11,1	1,4
N3 (1,5mmol)	3,8753	5,2	0,17	9	34	10,3	1,9
Moy. 9 essais	3,8790	5,3	0,14	12	24	11,1	1,8

Ecart à la moy	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe203)	%Fe(FePd)	D	σ(D)
Influence Oléy							
N1 (0,5mmol)	-0,0039	0,5	-0,02	1	-5	-0,2	-0,2
N2 (1mmol)	-0,0002	0,2	-0,02	-8	-2	2,0	0,4
N3 (3mmol)	0,0040	-0,7	0,05	7	8	-1,9	-0,2
Influence AO							
N1 (0,3mmol)	0,0060	-0,6	-0,05	-4	-5	-2,1	-0,1
N2 (1mmol)	-0,0010	-0,6	0,00	-11	7	0,2	0,0
N3 (1,5mmol)	-0,0051	1,1	0,03	16	-6	2,0	0,1
Influence PN							
N1 (0,3mmol)	-0,0044	0,0	-0,05	1	-8	0,8	0,3
N2 (1mmol)	0,0081	0,1	0,03	2	-1	0,0	-0,3
N3 (1,5mmol)	-0,0037	-0,1	0,03	-3	10	-0,8	0,1

Equation 1 : écriture matricielle de la réponse Y du PE.

Facteur A B et C composés des niveaux n_{a1} , n_{a2} , n_{a3} (et resp. pour B et C). Les coefficients de la réponse Y décrivant l'influence des facteurs F au niveau n sont notés : F_n . La réponse moyenne du système est noté m et correspond à la moyenne de tous les essais du PE.

$$Y = m + (a_1 \ a_2 \ a_3) \begin{pmatrix} n_{a1} \\ n_{a2} \\ n_{a3} \end{pmatrix} + (b_1 \ b_2 \ b_3) \begin{pmatrix} n_{b1} \\ n_{b2} \\ n_{b3} \end{pmatrix} + (c_1 \ c_2 \ c_3) \begin{pmatrix} n_{c1} \\ n_{c2} \\ n_{c3} \end{pmatrix}$$

Tableau 3 : calculs des écarts types de chaque coefficient des matrices précédentes.

Ecart type	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe203)	%Fe(FePd)	D	σ(D)
Influence Oléy							
N1 (0,5mmol)	0,0018	0,1	0,042	8	7	0,9	0,3
N2 (1mmol)	0,0006	0,9	0,028	7	2	1,8	0,2
N3 (3mmol)	0,0091	0,6	0,002	7	7	0,7	0,1
Influence AO							
N1 (0,3mmol)	0,0083	0,6	0,047	7	4	0,5	0,1
N2 (1mmol)	0,0016	0,4	0,037	1	5	1,6	0,5
N3 (1,5mmol)	0,0019	0,4	0,012	3		1,2	0,2
Influence PN							
N1 (0,3mmol)	0,0025	0,5	0,045	9	5	1,3	0,3
N2 (1mmol)	0,0073	1,0	0,013	6	3	2,0	0,3
N3 (1,5mmol)	0,0013	0,4	0,008	9	6	1,1	0,1

Tableau 4 : Calculs des coefficients des matrices d'interactions.

Matrice d'interactions F1F2 avec $A_x B_x$ les coefficients de la matrice
(A_x , B_x respectivement relatif à F1 et F2)

	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe203)	%Fe(FePd)	D
A1B1	-0,0083	0,6	-0,05	0	-10	-0,9
A1B2	0,0052	0,3	0,06	-2	2	-1,0
A1B3	0,0031	-0,9	0,01	2		1,9
A2B1	-0,0066	0,1	0,08	-7	2	-2,4
A2B2	0,0024	-0,8	-0,07	6	-7	3,4
A2B3	0,0042	0,8	0,00	1	-4	3,9
A3B1	0,0253	-1,2		1	2	-3,2
A3B2	-0,0048	0,0	-0,03	-12	13	-2,0
A3B3	-0,0073	0,1	-0,02	-2		-0,3

Matrice d'interactions F1F3 avec $A_x C_x$ les coefficients de la matrice
(A_x , C_x respectivement relatif à F1 et F3)

	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe203)	%Fe(FePd)	D
A1C1	0,0021	0,0	-0,05	-6	-8	-1,2
A1C2	-0,0039	-0,4	0,03	-15	5	-0,7
A1C3	0,0018	0,4	0,01	20	-26	1,9
A2C1	0,0059	-1,4	-0,02	-6	2	3,1
A2C2	-0,0089	1,8	0,00	14	-9	4,4
A2C3	0,0031	-0,4	0,01	-8	-4	-2,6
A3C1	-0,0080	1,3	0,05	12	-20	-0,4
A3C2	0,0128	-1,4		0	-5	-2,6
A3C3	-0,0048	0,0	-0,03	-12	13	-2,0

Equation 2 : écriture matricielle du modèle avec 1 interaction (AB).

$$Y = m + \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{a1} \\ n_{a2} \\ n_{a3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & b_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{b1} \\ n_{b2} \\ n_{b3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{c1} \\ n_{c2} \\ n_{c3} \end{pmatrix} \\ + \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & a_1 b_3 \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & a_2 b_3 \\ a_3 b_1 & a_3 b_2 & a_3 b_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

Tableau 5 : calculs des réponses des essais par les quatre modèles

sans inter.

N°essai	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe ₂ O ₃)	%Fe(FePd)	D
1	3,8768	5,2	0,03	10	15	11,1
2	3,8823	5,3	0,15	4	28	10,5
3	3,8664	6,8	0,18	25	24	11,1
4	3,8811	4,8	0,10	-3	27	11,4
5	3,8735	4,9	0,08	-6	24	11,6
6	3,8819	6,8	0,17	22	24	11,2
7	3,8972	4,1	0,17	17	25	10,4
8	3,8784	3,8	0,22	5	33	10,9
9	3,8736	5,6	0,17	36	17	11,2
211	3,8805	4,9	0,03	1	18	11,6
212	3,8930	5,1	0,10	2	25	11,0

**Interaction
F1F2**

N°essai	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe ₂ O ₃)	%Fe(FePd)	D
1	3,8685	5,7	-0,02	10	4	10,2
2	3,8875	5,6	0,21	2	31	9,5
3	3,8695	5,9	0,19	27	24	13,0
4	3,8745	4,9	0,19	-10	29	9,0
5	3,8759	4,1	0,01	0	17	15,1
6	3,8861	7,6	0,17	23	20	15,1
7	3,9225	2,9	0,17	18	27	7,3
8	3,8735	3,9	0,19	-7	47	8,9
9	3,8663	5,8	0,15	34	17	10,9
211	3,8738	5,0	0,11	-6	20	9,2
212	3,8863	5,2	0,19	-5	27	8,6

**Interaction
F1F3**

N°essai	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe ₂ O ₃)	%Fe(FePd)	D
1	3,8789	5,2	-0,02	4	7	9,9
2	3,8784	4,9	0,19	-11	33	9,8
3	3,8681	7,2	0,19	46	-2	13,0
4	3,8842	4,4	0,11	-11	23	8,8
5	3,8793	3,5	0,06	-12	27	14,8
6	3,8729	8,6	0,17	36	16	15,6
7	3,9100	2,7	0,17	17	20	7,9
8	3,8735	3,9	0,19	-7	47	8,9
9	3,8656	6,9	0,22	48	-2	10,8
211	3,8863	3,5	0,01	-5	20	14,7
212	3,8840	6,8	0,10	16	16	15,4

Interactions F1F2 + F1F3

N°essai	a (nm)	Dsch (nm)	I/I(FePd)	%Fe(Fe ₂ O ₃)	%Fe(FePd)	D
1	3,8706	5,8	-0,07	4	-3	9,0
2	3,8836	5,2	0,24	-13	35	8,8
3	3,8712	6,3	0,19	47	-2	15,0
4	3,8776	4,5	0,20	-18	25	6,4
5	3,8818	2,7	-0,01	-6	20	18,2
6	3,8772	9,3	0,17	37	12	19,5
7	3,9353	1,6	0,17	19	22	4,7
8	3,8687	3,9	0,16	-19	60	7,0
9	3,8583	7,1	0,20	46	-2	10,5
211	3,8797	3,6	0,10	-12	22	12,3
212	3,8774	6,9	0,19	10	18	13,0